

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1905.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — Osservazioni astronomiche fatte a Tripoli d'Occidente nell'occasione dell'eclisse totale di sole del 30 agosto 1905. Nota del Socio E. MILLOSEVICH.

Sono arrivato a Tripoli d'Occidente la mattina del 27 agosto insieme con tre miei amici. Fui ospite del comm. Augusto Medana, nostro Console generale, al quale presento pubbliche grazie.

Mio proposito era di osservare per mio conto e senza alcun impegno scientifico, ma per godimento del mio spirito, l'eclisse totale, e però quanto pubblico risente del proposito e dei mezzi.

Meco portai un eccellente cannocchiale di 84 mm. di apertura, prestatomi dal mio amico Angelo Salmoiraghi. Gli offuscanti vennero, con novità degna di imitazione, collocati dal costruttore fra le due lenti dell'oculare, d'onde rimosso il consueto inconveniente della rottura, e, attesa la loro squisita fattura, le immagini delle macchie solari erano perfette.

Avevo meco un sestante a 10" e un orizzonte artificiale a mercurio, nonchè due cronometri da tasca di proprietà dell'Istituto geografico militare.

Se si assumono per coordinate di Tripoli i numeri porti, molti anni or sono, dall'ammiraglio Mouchez, cioè

$$\begin{array}{l} \varphi = 32^{\circ}54' 3'' \\ l = 13 10 49 \text{ E. Gr.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Sanità.} \\ \text{Vedi C. des T. da oltre un ventennio.} \end{array} \right\}$$

il calcolo di predizione, assai vicino al vero, dei tempi dei quattro contatti *m t. m.* locale di Tripoli risulta, coi costanti del NA 1905, come segue:

1° contatto	1 ^h 23 ^m 2 ^s	N 296°,5 E	$h \odot 59^{\circ},6$
2° "	2 41 22		
3° "	2 44 29		
4° "	3 54 43	N 114, 0 E	$h \odot 31, 3$

Osservazioni di tempo e saggio della latitudine.

Da uno dei terrazzi a Sud del nostro Consolato feci col sestante e l'orizzonte a mercurio osservazioni astronomiche il 27 sera, il 28 e il 30 agosto.

Le osservazioni per avere l'equazione dell'orologio furono altezze corrispondenti di sole, tanto il 28 quanto il 30.

Allo scopo utilizzai un cronometro da marina, che seco aveva portato il prof. Palazzo nell'occasione della missione geofisica, di cui era incaricato. In tal modo potevo operare da solo udendo le battute dei mezzi secondi, mentre col cronometro da tasca la cosa sarebbe stata più laboriosa e meno sicura.

Ecco i risultati:

Cronometro da marina 28 agosto 0 ^h <i>tv</i> Tripoli.	$\Delta t - 7^m 57^s.5$
Cronometro da tasca	+ 1 6. 5
Cronometro da marina 30 agosto 0 ^h <i>tv</i> Tripoli.	$\Delta t - 8 3. 9$
Cronometro da tasca	+ 1 10. 8.

E però si ha:

Cronometro da tasca 27 agosto 11 ^h sera	$\Delta t + 1^m 5^s.3$	sul t. m. di Tripoli
" " durante l'eclisse	+ 1 11. 0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{princ. } + 1^m 10^s.9 \\ \text{fine } + 1 11. 2 \end{array} \right.$

La marcia diurna del cronometro da tasca è all'incirca quella che il dott. Bianchi aveva trovato a Roma prima della partenza.

Per saggio sommario della latitudine in località dove il dubbio di incertezze non poteva non parer naturale presi la sera del 27 agosto verso le 11^h sette doppie altezze di δ dell'Aquario.

La coincidenza dell'immagine diretta coll'immagine due volte riflessa si fa assai bene con stelle relativamente poco brillanti, e però scelsi δ Aquarii in piccolo angolo orario (circa $- 1^h$), cioè in condizioni *ottime* per avere φ noto t , in condizioni *pessime* per avere t con difetti in h e φ . Io approfittai di questo stato di cose per ricavare il meglio dal modesto materiale, col quale volli fare il saggio di φ ; ed ecco come.

Da tutte le sette doppie altezze di δ Aquarii calcolai le correzioni dell'orologio con $\varphi = 32^{\circ}54'3''$ in condizioni *pessime* allo scopo di ritenere per

il calcolo di φ le sole altezze così accuratamente osservate che dessero uno scarto inferiore di $\pm 4^s$ sul valore ben noto del Δt dell'orologio $= +1^m5^s.3$ sul t. m. di T.

È ben ovvio che lo scarto da $+1^m5^s.3$ era una funzione dell'errore nella doppia altezza variabile da osservazione a osservazione e dell'errore nell'assunta latitudine, che, durante il breve periodo delle osservazioni, poteva ritenersi costante.

Prima di proceder oltre do qui i valori che si conoscono di φ di Tripli. Cfr. B. de Zach, 1°: Genova, 1818, pagg. 68 e 71.

Feuillée (1701) ..	32°53'40"	località ignota,
G. E. Smyth....	32 54 13	Consolato inglese,
Gauthier.....	32 53 40	Consolato francese,
Mouchez.....	32 54 3	Sanità (R. Istituto idrografico... faro) (1),
Eng. Hydr. Office.	32 54 22	Lazzaretto..

Anche non riducendo al Consolato d'Italia i prefati valori, assumendo per φ 32°54'3", l'errore deve essere entro 10" o 12" al più, e nei limiti di $\pm 1^h$ di t l'effetto è minore di 2^s in Δt , e nel mio caso per l'errore Δh avevasi: $\Delta h = 4,5 \Delta t$ (Δt in tempo), e però, eliminando dalla serie le osservazioni, le quali dessero uno scarto da $+1^m5^s.3 \pm 4^s$, si poteva contare sopra osservazioni eccezionalmente precise, fatte ben inteso col sestante. Delle sette osservazioni, che feci la sera del 27 su δ Aquarii, 4 mi porsero scarti eccezionalmente minimi in confronto di $+1^m5^s.3$ e 3 dovetti escluderle perchè evidentemente l'errore dipendente da Δh era ben più grande che quello in dipendenza di $\Delta \varphi$.

Ecco il materiale serbato:

$2h_s$	h	t m locale	h	φ
75°28' 0"	37°43',03	11 ^h 14 ^m 1 ^s .2	— 73 ^m 43 ^s .9	32°54'12"
75 59 5	37 58,58	17 16. 1	— 70 28.4	32 54 5
76 24 15	38 11,18	20 1. 2	— 67 42.9	32 54 3
76 47 50	38 22,98	22 41. 2	— 65 2.5	32 54 1.

Le coordinate apparenti della stella sono

$$\alpha \ 22^h49^m39^s.3$$

$$\delta \ 16^\circ19'24 \text{ australe.}$$

Il problema (dato h , δ e t) conduce ad un'equazione del secondo grado, dove, nella pratica, tosto si riconosce la radice all'uopo, che dà il valore di φ .

(1) Il nostro Istituto idrografico indica, desumendo dall'elenco dei fari francesi, la posizione del faro coi numeri identici a quelli che Mouchez dà per la Sanità. Nel piano Inglese il faro è indicato con $\varphi = 32^\circ54'13''$.

Meglio la soluzione trigonometrica seguente:

$$(1) \quad \text{tang } \chi = \cos t \cotg \delta$$

$$(2) \quad \text{sen}(\varphi + \chi) = \text{sen } h \cos \chi \text{ cosec } \delta.$$

Essa si ottiene in un istante così:

$$\text{sen } h = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t$$

$$\text{sen } h = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta + \cos \varphi \cotg \delta \text{ sen } \delta \cos t$$

$$\text{sen } h = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta + \cos \varphi \text{ sen } \delta \text{ tang } \chi$$

$$\text{sen } h \cos \chi = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta \cos \chi + \cos \varphi \text{ sen } \delta \text{ sen } \chi$$

$$\text{sen } h \cos \chi = \text{sen } \delta \text{ sen}(\varphi + \chi).$$

La latitudine al Consolato d'Italia risulta di $32^{\circ}54'5''$.

L'accordo fra i quattro φ è superiore alla portata dello strumento e deve ritenersi in parte casuale. Il medio assunto non ha, ottenuto com'è col sestante e con quattro sole osservazioni, altra pretesa che di confermare che, fra limiti relativamente piccoli, la latitudine a Tripoli è abbastanza bene conosciuta. Opportuno sarebbe che l'Italia si assumesse il carico d'una determinazione rigorosa in località, dove non passò ancora il soffio della civiltà, e dove la vita italiana ha tanta radice.

Per le riduzioni al Consolato d'Italia delle poche osservazioni astronomiche sulle coordinate di Tripoli fatte a tempi e in località diversi, mi valsi delle distanze e degli orientamenti rapporto alla prefata località portimi con somma gentilezza dal nostro vice-console cav. Bernabei, che volle fare un approssimato rilievo dalla carta di Tripoli esistente al nostro consolato.

A $\varphi = 32^{\circ}54'$ si ha $1''$ di meridiano $= 30^m.80$; $1''$ di parallelo $= 25^m.98$, d'onde:

Dalla Sanità al Consolato d'Italia $\Delta\varphi = -9''.8$; $\Delta L = -0^s.08$

Dal Consolato inglese al Consolato d'Italia $\Delta\varphi = -5.5$; $\Delta L = +0.38$

Dal Consolato francese al Consolato d'Italia $\Delta\varphi = -3.9$; $\Delta L = +0.03$

Con questi valori si possono ridurre al Consolato d'Italia le latitudini date da Smyth, Gauthier e Mouchez:

Smyth $32^{\circ}54' 7''.5$

Gauthier. $32 53 36.1$

Mouchez. $32 53 53.2$

Il faro di Tripoli è all'ingrosso distante m. 570 dalla Sanità, questa essendo a circa N 40° E. Il Lazzaretto è a nord della Sanità per circa

m. 150, e però tutti i valori, che si conoscono della latitudine Trdi ipoli, ridotti al consolato d'Italia, sono i seguenti:

Smyth	32°53'67".5
Gauthier.	32 53 36. 1
Mouchez.	32 53 53. 2
Piano francese.	32 53 67. 4
Piano inglese	32 53 77. 4
Ufficio idr. inglese	32 53 67. 3
Millosevich.	32 53 65. 0.

Il medio aritmetico di questi sette valori è 32°54'2".0 coll'errore medio di $\pm 5".0$.

Osservazione dei quattro contatti luna-sole.

Come era ben da prevedere dalle sicure nozioni sul clima estivo della Tripolitania (cfr. Minutilli, *La Tripolitania*; Ayra, *Osservazioni meteorologiche*) il cielo a Tripoli il dì 30, e prima e dopo, fu completamente sereno. La mattina del 30 la temperatura superò 39° spirando debole Ghibli con aria secchissima. Le immagini del sole erano nette e tranquille; eccellente la definizione dei quattro gruppi di macchie visibili col cannocchiale e coll'amplificazione di circa 60.

Il Ghibli smise al cominciare dell'eclisse, così che abbassò notevolmente la temperatura per essersi ristabilito il vento normale di mare, e ciò (è appena necessario dirlo) indipendentemente dall'eclisse.

I quattro contatti furono da me registrati col sussidio d'un orologio interruttore a mano ai seguenti tempi medi di Tripoli:

1° contatto 1^h 22^m 49^s.0.

Il calcolo rigoroso preventivo apparve subito in ritardo sul fenomeno che mi colse improvvisamente, d'onde un ritardo sul vero istante del contatto, ritardo aumentato dalla debole amplificazione per la quale, e colla indebolita mia acuità visiva, la percezione angolare non poteva essere sensibile se non nel valore di 2"-3". E però il vero istante del primo contatto sarà occorso verso

1^h 22^m 43^s.0 t. m. di Tripoli.

Il 2° e 3° contatto vennero segnati ai tempi seguenti:

2° contatto 2^h 41^m 0^s.8
 3° " 2 44 6. 9.

La durata della totalità è per 0^s.8 più piccola di ciò che un conto rigoroso mi porse usando il raggio solare dato dal NA e diminuito di 1"55

(Auwers) e il raggio lunare dato dal NA (effemeridi) diminuito di $2''67$ (J. Peters).

Avendo, dall'osservazione del primo contatto, sospettato che la longitudine usata nei conteggi ($0^h 52^m 43^s.3$ Gr., Mouchez) fosse in eccesso di alcuni secondi mi proposi di osservare con cura estrema il quarto contatto (il più facile di tutti e quattro).

L'arrotondamento completo del lembo solare, cioè l'ultimo contatto, nei limiti della mia acuità visiva, fu segnato a

$3^h 54^m 20^s.5$ t. m. di Tripoli.

Ma poichè $1''$, coi mezzi miei personali, era certamente impercettibile, io segno il quarto contatto a

$3^h 54^m 22^s.5$.

Detto valore, meglio di quello corrispondente al primo contatto, può servire per assaggiare la longitudine Tripolina.

Il calcolo preventivo coi costanti del NA, dove i luoghi della luna contengono in α e δ la correzione empirica di Newcomb e coi raggi sole e luna prefati, usando $\varphi = 32^\circ 54'3''$ ed $l = 0^h 52^m 43^s.3$ mi diede all'ingrosso:

1° contatto	$1^h 23^m 2^s$	t. m. T.
2°	"	2 41 22 "
3°	"	2 44 29 "
4°	"	3 54 43 "

e le osservazioni, corrette nel modo sopradDETTO, anticiparono sui risultati del conto rispettivamente di

— 19^s ; — 21^s ; — 22^s ; — 20^s .

In queste differenze, per quanto riguarda la teoria, è incluso l'effetto dell'errore residuale in α luna, che ha influenza suprema, mentre l'anticipazione si nel primo che nell'ultimo contatto avverte essere ben piccolo l'effetto dell'errore residuale nella somma dei raggi quali si assunsero colle correzioni di Auwers e di J. Peters.

In qual modo si abbia provveduto alla conoscenza approssimata di $\Delta\alpha$ luna è detto in ciò che segue, dove trovasi calcolato con cura il quarto contatto da me osservato a Tripoli per l'assaggio della longitudine.

Longitudine di Tripoli d'Occidente.

Cfr. C. A. G. H. et S. du B. de Zach, 1° vol., Genova, 1818, pp. 68 e 71.

Il P. Feuillée dà per longitudine di Tripoli il valore di

(anno 1701) $0^h 54^m 4^s.9$ E. Gr.

(Assumo per Parigi meno Greenwich il valore di $9^m 20^s.9$).

Non sono note le osservazioni ed i risultati delle medesime fatte a Tripoli nel 1766 dal marchese de Chabert, incaricato dal Governo di Francia di rettificare le Carte del Mediterraneo.

In vecchi volumi della C. des T. si legge per longitudine di Tripoli il valore $0^h 52^m 21^s.9$, ma si ignora la fonte.

Nel 1788 la C. des T. muta la longitudine di Tripoli nel numero

$0^h 53^m 25^s.4$

Il capitano Guglielmo Enrico Smyth assegna per longitudine di Tripoli (sestante e orologi marini)

$0^h 52^m 42^s.9$ (Consolato Inglese).

Gauthier (C. des T. dal 1822) dà:

$0^h 52^m 46^s.1$ (Consolato Francese).

Mouchez (C. des T. da molti anni e anche presentemente) dà

$0^h 52^m 43^s.3$ (Sanità),

che è il valore che porge il R. Istituto Idrografico di Genova per il Fanale di Tripoli, che dovrebbe avere una longitudine minore di quella della Sanità nel valore di $0^s.84$, mentre l'English Hydrographic Office assegna per il Lazzaretto

$0^h 52^m 45^s.0$.

D'onde riassumendo si hanno i seguenti valori:

1701 (Feuillée)	$0^h 54^m 4^s.9$	località non nota,
C. des T. (vecchi volumi)	$0 52 21.9$	" " "
C. des T. dal 1788	$0 53 25.4$	" " "
G. E. Smyth.	$0 52 42.9$	Consolato inglese,
Gauthier (C. des T. dal 1822).	$0 52 46.1$	Consolato francese,
Mouchez (C. des T.)	$0 52 43.3$	Sanità,
E. H. Office	$0 52 45.0$	Lazzaretto.

Le Carte francesi e tutte le Carte in commercio della Tripolitania porgono la longitudine data da Mouchez o qualche cosa che le si accosta.

Poichè le osservazioni di Roma, fatte dal dott. Bianchi, al Collegio Romano in una al primo contatto osservato all'Osservatorio del Campidoglio, fatte dai colleghi Di Legge e Giacomelli, accennano ad un anticipazione del fenomeno sulla teoria, tanto nel primo quanto nell'ultimo contatto, è palese che l'influenza dell'errore residuale nella somma dei raggi del sole e della luna, colle correzioni di Auwers e di J. Peters, è o piccolissima o nulla, o, in altre parole, lo scarto fra osservazione e conteggio preventivo dipende pressochè tutto dalle coordinate della luna, le quali, in α e δ , sono

già corrette empiricamente (Newcomb). Se si esaminano i Results di Greenwich per il 1901, si scorge che l'errore del NA in α è circa $-0^s.14$ e in distanza polare è $-0''.6$, cioè la correzione in α è $+0^s.14$ e in δ $-0''.6$.

Discutendo le sopradette osservazioni di Roma e il primo contatto di Cristiania (A N 4049) si trova (somma raggi supposti senza errore a $\Delta\delta$ luna trascurabile) per $\Delta\alpha + 0^s.17$, $+0^s.16$, $+0^s.18$ e $+0^s.20$, d'onde in media si può assumere

$$\Delta\alpha \ll +0^s.18$$

$$\Delta\delta \ll -0''.6 \quad (\text{Results Greenwich 1901}).$$

Ciò posto, prendendo il quarto contatto osservato a Tripoli a $3^h 54^m 22^s.5$ t. m. Tripoli e variando la longitudine fra $0^h 52^m 25^s$ e $0^h 52^m 45^s$ di Greenwich, per interpolazione si cade a $0^h 52^m 28^s.5$ che corrisponde all'ora di Greenwich $3^h 1^m.9$ per la quale all'incirca $\Delta - (R \text{ sole} + R \text{ luna}) = 0$.

Infatti per $3^h 1^m 54^s.0$ Greenwich del 30 agosto si ha:

$$g = 14^h 26^m 54^s.21$$

α apparente luna $10^h 38^m 3^s.25 + 0^s.18$; α apparente sole $10^h 33^m 10^s.52$

δ apparente luna $+9^\circ 21' 31''.5 - 0''.6$; δ apparente sole $+9^\circ 6' 50''.8$

latitudine geocentrica Tripoli $32^\circ 54' 5'' - 10' 29'' = 32^\circ 43' 36''$

logaritmo del raggio vettore 9.999574.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Raggio sole} - 1''.55 \text{ (Auwers)} = 15'50''.69 \\ \text{Raggio luna} - 2''.67 \text{ (J. Peters)} = 16 \text{ } 21. \text{ } 93 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 32'12''.62 + \text{Amplif. raggio} \\ \text{luna } f(z) = +9'18 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Par. eq. orizz. luna} \quad \quad \quad 60 \text{ } 7. \text{ } 65 \\ \text{Par. eq. orizz. sole} \quad \quad \quad 8. \text{ } 72 \end{array} \right\} 59'58''.93 \text{ (parallasse relativa).}$$

$$\text{Parallasse relativa in } \alpha = -2^m 53^s.18;$$

$$\text{ " " " } \delta = -0^\circ 27' 49''.7$$

Distanza apparente dei centri meno somma raggi $= -0''.17$; la grandezza si annulla per l'ora di Greenwich usata $+0^s.2$ cioè la longitudine risulta nel valore in secondi rotondi

$$+0^h 52^m 28^s \text{ Gr} = +13^\circ 7' \text{ Gr.}$$

Il primo contatto, tenuto conto del ritardo nell'osservazione, conduce all'incirca al medesimo risultato.

Mouchez dà per longitudine $+0^h 52^m 43^s$.

La differenza è forte; era mio dovere di segnalare non fosse altro che per sollecitare una rigorosa determinazione delle coordinate astronomiche di Tripoli, non avendo io altra pretesa che di indicare la differenza, nella osservazione e nell'equazione dell'orologio non potendo affatto trovare la ragione di quella. Il difetto della teoria lunare e dei raggi a cui ho provveduto

approssimativamente potrebbe, in piccola misura, far diminuire la notata differenza di $15^s = m 5845$ sul parallelo.

L'eclisse.

Coll'amplificazione di 60 circa la fotosfera appariva coperta di quattro gruppi di macchie, il nucleo delle quali aveva una tinta cioccolato in contrasto evidente colla tinta affatto nera del lembo lunare, quando questo stava per occultarle.

L'occultazione del nucleo centrale del primo gruppo ebbe luogo a $1^h 59^m 12^s$ circa t. m. T.

Circa 37 minuti dopo il primo contatto si nota una lieve diminuzione nella luce.

Il termometro a $2^h 3^m$ indica $33^{\circ}.8$. Da questo istante comincia lentamente la diminuzione della temperatura per diminuita radiazione termica.

A $2^h 15^m$ il bleu del cielo comincia ad assumere una tinta più oscura.

A $2^h 23^m$ la luce ha decisamente carattere scialbo e giallastro, la si direbbe « luce ammalata ».

A $2^h 25^m 27^s$ circa è occultato il secondo gruppo di macchie.

A $2^h 26^m$ gli uccelli vanno al nido, e la temperatura è $32^{\circ}.5$.

A $2^h 33^m 26^s$ occultazione del nucleo centrale del gruppo più grosso di macchie.

Appaiono le frange grigie fuggenti ben 8 minuti prima della totalità; esse destano l'ammirazione dei Tripolini tutti portatisi sulle bianche terrazze tanto caratteristiche della città; il senso del loro moto mi pare verso NE. Esse si mantengono poco intense fino alla totalità; si noti che spirava leggera brezza normale.

Prima della scomparsa totale della fotosfera, l'ultimo segmento di essa si spezza in quattro o cinque parti. Il fenomeno evidentemente trae origine dalle irregolarità del lembo lunare, ma queste di per sè sono ben più piccole delle porzioni nere che separano i residui lucenti, e però si complica col noto fatto delle *gocce nere* studiate nei contatti di Venere e di Mercurio col lembo solare. Alcuni secondi prima della totalità io potei notare che la luna non era assolutamente nera, mentre era nerissima in totalità e in tutte le altre circostanze della parzialità; io attribuisco questo lucore plumbeo scuro alla luce cinerea della luna, che in novilunio deve raggiungere un massimo, forse sommato coll'azione della nostra atmosfera interposta.

Poichè Tripoli non giaceva in centralità, la parte dell'atmosfera a W e SW era direttamente e in basso illuminata dal sole, d'onde un'oscurazione durante la totalità comparabile a quella del crepuscolo un'ora prima del levare o un'ora dopo del tramonto del sole, oscurazione credo anche diminuita da leggero pulviscolo sospeso nell'aria, poichè al mattino aveva soffiato il vento del deserto (Ghibli). Tuttavia nè l'una, nè l'altra causa sono le

precipue per ispiegare la scarsa oscurità, esse fungono da cause secondarie e concomitanti. La vera causa della scarsa oscurità dipendeva dalla straordinaria vivezza uniforme della corona, d'onde si può fare la seguente predizione: in centralità e a parità di durata di totalità oscurità massima con attività solare minima e oscurità minima con attività solare massima.

Il mare appariva oscurissimo, ed in verità la minima distanza da Tripoli alla centralità era Chm. 35 per NE, locchè risponde in mare, ma in cielo si videro durante la totalità le stelle di 1^a grandezza soltanto. Venere vedevasi ad occhio nudo ben prima della totalità, ma mi sfuggì Mercurio, che del resto fu in congiunzione inferiore poche ore prima dell'eclisse, e che quindi doveva assumere l'aspetto d'una sottilissima falce osservandolo col cannocchiale, ma ad occhio nudo io pensavo non doversi così facilmente scorgere.

Per leggere gli indici dell'orologio io non ebbi alcun bisogno di lucerna. La temperatura abbassò di 4°,0, ed il minimo occorse poco dopo la fine della totalità col numero 29°,8. Il termometro era esposto al sole.

Gli Arabi sui minareti pregavano durante il fenomeno, e il primo raggio di sole fu accolto dai Tripolini con un senso di vivissima e manifesta gioia.

Durante i fenomeni inversi non osservai che il quarto contatto con cura speciale allo scopo sopradDETTO.

La corona cominciava ad apparire dalla parte ovest del sole prima che sparisse la minima falce ad est, non potrei peraltro dire quanto tempo prima, mentre ad est apparve proprio quando avvenne il secondo contatto. In quel momento solo verso l'est si vedevano le splendide prominenze, perchè quelle verso ovest meno alte erano ancora coperte dalla luna. La corona era singolarmente regolare e con luce regolarmente decrescente tanto ai poli quanto all'equatore e spariva ad una distanza dalla luna molto minore di quello che io avrei immaginato, forse per la relativamente scarsa oscurità. Si è verificato quanto era stato predetto sulla figura della corona in epoca volgente al massimo d'attività solare. Io notai parecchi pennacchi, ma essi poco spiccavano per splendore, benchè alcuni assai ampi, tanto era viva la sottostante corona. La cromosfera era d'un rosso-roseo di bellezza incomparabile specialmente nella parte ovest del sole, dove aveva il carattere d'una vera superficie di livello là dove facevano difetto le prominenze, che da questo lato erano basse.

Nel primo quadrante contando dal punto più alto del sole con immagine diretta e quindi in basso e verso destra guardando col cannocchiale, appena la luna coperse del tutto i piccoli resti spezzati della fotosfera, apparvero quattro magnifiche prominenze, disegnate anche a Roma dal dott. Tringali, la prima (p medio = 78°), la terza (p medio = 90°) e la quarta (p medio = 102) erano schiettamente rosee, ma d'un roseo più pallido della sottostante cromosfera.

La seconda (p medio $= 84$), la più bella e più ampia di tutte e quattro, pareva un mazzo di fiori rosei, che si congiungevano con filamenti rosei nell'alto, mentre nella parte aderente alla cromosfera vedevasi una zona bianca, che io giudico un vuoto attraverso il quale vedevasi la corona, d'onde la probabile spiegazione delle prominente dette bianche ricordate specialmente dal defunto P. Tacchini.

L'altezza (ampiezza) della prominente in p medio $= 84^\circ$ mi è parsa a stima di 5 o 6 ampiezze della cromosfera, e forse anche di più, forse $1',5$.

Nel momento del secondo contatto si vedevano le sole quattro prominente sopradette; il resto, intorno al disco nero della luna, era occupato dalla magnifica, regolare e relativamente poco alta corona con pochi pennacchi.

Avvicinandosi il terzo contatto apparvero adagio, adagio altre tre prominente rosee o meno sviluppate delle quattro, così che in somma le prominente notate furono sette, quattro in primo quadrante e contando dal nord tutte e quattro intorno a 90° , cioè ad est fra 78° e 102° di posizione (i numeri sono quelli rilevati dal disegno del dott. Tringali) e tre in terzo quadrante fra sud ed ovest, in vicinanze del punto ovest. Appena indizi di queste tre si trovano nel disegno del dott. Tringali specialmente in $p = 258$. Del resto chi ricorda le osservazioni spettrali delle prominente fatte coi mezzi ordinari e modesti e fa un confronto di quanto vedesi in totalità, resta sorpreso dell'enorme differenza visiva nei due casi, tutto a vantaggio dell'osservazione in totalità.

Il godimento dello spirito davanti allo spettacolo d'un eclisse totale di sole fu a Tripoli aumentato dall'ambiente che meco osservava sui candidi terrazzi Tarabolensi, così diverso dall'ambiente normale d'una nostra città, e la impressione, che ho ricevuta, si spegnerà collo spegnersi della mia vita.

Meccanica. — *Sull'interpretazione del nuovo teorema di Volterra sulla teoria dell'elasticità.* Nota del Corrispondente GIAN ANTONIO MAGGI.

Suggerito dalle recenti, importanti ricerche di Volterra sulla teoria dell'equilibrio elastico, è ben modesto, quantunque, a mio giudizio, non ozioso, l'oggetto di questa breve Nota: colla quale mi propongo puramente di rilevare la differenza, che, sotto l'aspetto del significato e delle conseguenze, passa fra il nuovo teorema di Volterra sull'esistenza di uno spostamento elastico, appartenente ad una deformazione regolare, senza forza limite (di massa), e pressioni applicate al contorno, e il noto teorema di idrodinamica, postogli a riscontro, sull'esistenza del moto regolare irrotazionale di un liquido, in un recipiente di pareti fisse ⁽¹⁾.

(1) V. questi Rendiconti, fasc. del 5 febbraio 1905.

Affermando i due teoremi che, supposto finito lo spazio rappresentato dal mobile, è possibile, oppur no, l'esistenza dello spostamento elastico, e del movimento del liquido, secondo che detto spazio è molteplicemente oppure semplicemente connesso, in quanto che, nella prima ipotesi, possono riuscire polidrome, nel caso elastico, le soluzioni delle equazioni di equilibrio, e, nel caso idrodinamico, la funzione (potenziale) delle velocità, l'analoga richiamata da Volterra è patente.

Se non che la funzione delle velocità, nel problema idrodinamico, è una specie di organo accessorio, non essenziale per la rappresentazione del movimento: per modo che l'ipotesi della sua polidromia non contrasta con alcuna qualità intrinseca degli elementi del movimento, i quali — velocità, spostamento, e via dicendo — serbano tali qualità, senza necessaria eccezione, sia o no monodroma la funzione delle velocità. Invece soluzioni polidrome delle equazioni dell'equilibrio elastico non si possono senz'altro adattare al concetto di spostamento: e occorre ricavarne, con tagli del relativo campo, atti a ridurlo semplicemente connesso, funzioni monodrome, che, in compenso, riescono, ai tagli, discontinue. Precisamente quello che fa Volterra, fin dai suoi due primi esempî (¹). Che se la posizione dei tagli si potrà variare a piacere, finchè è possibile la deformazione continua, ogni particolare posizione rappresenta, nel fatto, un problema distinto. Difatti, la plurivalenza, inseparabile dalla polidromia, non è conciliabile col concetto di spostamento, all'infuori di luoghi singolari. Altro è, per esempio, il caso della funzione delle forze di un polo magnetico, per effetto di un circuito elettrico ordinario: la quale, rappresentando il lavoro della forza elettromagnetica applicata al polo, relativo ad un cammino, che, dall'infinito, conduce al posto considerato, e crescendo, o diminuendo, la misura di questo lavoro di una quantità costante, per ogni giro completo del cammino, concatenato col reoforo, in un senso o nell'altro, riesce, alla stregua dello stesso concetto fisico, una funzione plurivalente, e, in uno spazio comprendente tali giri, polidroma.

Già Weingarten, nel suggestivo suo studio, citato da Volterra (²), dopo aver indicato, per via d'intuizione, la possibilità di spostamenti elastici, senza forze di massa, e pressioni al contorno, appartenenti a deformazioni continue, ma essi stessi discontinui a certe superficie, considera, infine, il caso che, spostando la superficie di discontinuità, non muti la deformazione. Questo è appunto il caso delle funzioni discontinue, che si ottengono, col taglio dello spazio, dalle soluzioni polidrome trovate da Volterra. Al quale compete pertanto il merito di avere, non solo dimostrato l'esistenza di spostamenti come quelli intuiti da Weingarten, ma anche definito la loro specie, riducendoli a quel caso. La ragione intima di questa stretta limitazione va

(¹) Loc. cit.

(²) V. questi Rendiconti, fasc. del 3 febbraio 1901.

poi cercata nella circostanza che si concede la discontinuità dello spostamento, mantenendo però la regolarità della deformazione.

Ho detto, in principio, che la questione in discorso, non mi pareva oziosa, e cioè questione di parole, come potrebbe affermare, a tutta prima, chi non badasse che alla formola matematica. Mi pare, infatti, che, mantenendo la consueta ipotesi che si prescinda da spostamenti discontinui, possa mantenersi immutato anche il classico teorema che un corpo elastico, che occupa uno spazio finito, e non è soggetto a forze di massa, e a pressioni applicate al contorno, si troverà allo stato naturale.

Chimica. — *Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici.* Memoria del Socio L. BALBIANO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Biografia. — *In ricordo di Leopoldo Pilla.* Nota del Socio T. TARAMELLI.

Fisica. — *Sulla radioattività della sorgente Anticoli-Fiuggi.* Nota del Corrispondente R. NASINI e del dott. G. LEVI.

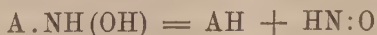
Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Una nuova reazione della biossiammoniaca.* Nota del Corrispondente ANGELO ANGELI e di FRANCESCO ANGELICO.

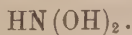
I risultati di tutte le esperienze finora eseguite allo scopo di determinare il modo di comportarsi dei derivati dell'idrossilammina



deve A rappresentare il residuo di un acido minerale (o contenente un residuo minerale unito direttamente all'azoto), si spiegano nel modo migliore ammettendo che queste sostanze, per azione degli alcali, vengano scisse nell'acido minerale (o contenente il residuo minerale) e nell'anidride:



corrispondente alla biossiammoniaca:



Sebbene ancora non ci sia stato possibile isolare la biossiammoniaca, in causa della grande rapidità con cui reagisce sopra se stessa ovvero con altre sostanze presenti, tuttavia le numerose trasformazioni precedentemente descritte si compiono in modo egualmente netto e spesso volte quantitativo; talchè i composti sopra accennati (i quali si possono anche considerare come derivati della biossiammoniaca) nella pratica trovano impiego invece della biossiammoniaca, nello stesso modo che nella maggior parte dei casi, invece p. e. dell'idrossilammina libera si adoperano i sali corrispondenti.

Sia che la biossiammoniaca debba venire considerata secondo l'una o l'altra delle due forme:



era da aspettarsi che essa, come tutte le altre sostanze che nella loro molecola contengono l'aggruppamento:



dovesse reagire anche con i joduri alcoolici per fornire i corrispondenti prodotti di sostituzione:



i quali, naturalmente, subito dovevano trasformarsi nell'ossima:



L'esperienza, che si compie con grande facilità, ha pienamente confermate le previsioni e la nuova reazione conduce nettamente alle ossime delle aldeidi corrispondenti agli alcool da cui derivano i joduri impiegati.

Ad una molecola del sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico, sciolto in acqua ed alcool, si aggiungono due molecole di joduro di etile e si bolle per qualche tempo a ricadere; il liquido viene in seguito trattato con poca potassa (per decomporre il nitrito alcoolico eventualmente formatosi come prodotto secondario) e quindi si distilla in corrente di vapore, che trasporta l'ossima dell'aldeide acetica. Venne caratterizzata, come di consueto, bollendo la soluzione acquosa con poco acido cloridrico: l'aldeide distilla ed il residuo, per evaporazione, fornisce notevoli quantità di cloridrato di idrossilammina. Aldeide ed idrossilammina furono a loro volta identificate per mezzo delle solite reazioni.

In tal modo, partendo da un alcool primario (passando per il corrispondente joduro) si ottiene l'aldeide e contemporaneamente *la biossiammoniaca viene ridotta ad idrossilammina*:



La biossiammoniaca agisce quindi da ossidante e, come a suo tempo venne dimostrato, da ossidante agisce pure sopra le aldeidi: in questo caso, passando per l'acido idrossammico, si forma idrossilammina e l'acido corrispondente all'aldeide impiegata:



Queste due nuove reazioni presentano una grande analogia con quell'altra trasformazione, nota da lungo tempo, che permette di ossidare una aldeide (passando per l'ossima e successivamente per il nitrile) nell'acido corrispondente:

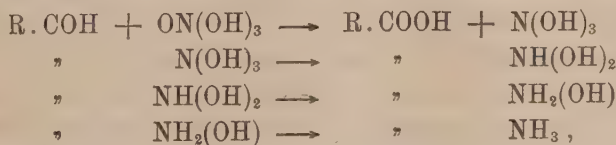


In questo caso, come ognuno vede, *l'idrossilammina viene ridotta ad ammoniaca*.

Queste due trasformazioni subito hanno suggerito l'idea di realizzare l'altra possibilità che ancora mancava per completare la serie: quella cioè di *ridurre l'acido nitroso a biossiammoniaca*. Era prevedibile che fosse possibile effettuare anche questa riduzione, per il fatto che i nitrati ed i nitriti, sottoposti all'azione dei mezzi riducenti forniscono iponitriti: ora per quanto venne dimostrato in precedenti lavori ⁽¹⁾ l'acido iponitroso si deve riguardare come un prodotto di polimerizzazione della biossiammoniaca, formatasi in una prima fase. Ma, data l'instabilità della biossiammoniaca, nel caso nostro le difficoltà si presentavano quasi insuperabili, e solamente ricorrendo ad un artificio fu possibile dare la prova che anche la riduzione dell'acido nitroso a biossiammoniaca si può realmente effettuare.

Trattando infatti con una aldeide il prodotto della reazione del cloruro stannoso sopra i nitriti, si ottiene un liquido che presenta le reazioni degli acidi idrossammici. E del pari le reazioni degli acidi idrossammici le presentano, dopo qualche tempo, i liquidi che si ottengono trattando una aldeide solubile in acqua, con nitrito sodico e successivamente acidificando con acido solforico diluito. Evidentemente in tutti e due questi casi, la formazione dell'acido idrossammico è dovuta all'azione della biossiammoniaca, che si è formata in una prima fase, sopra l'aldeide in eccesso.

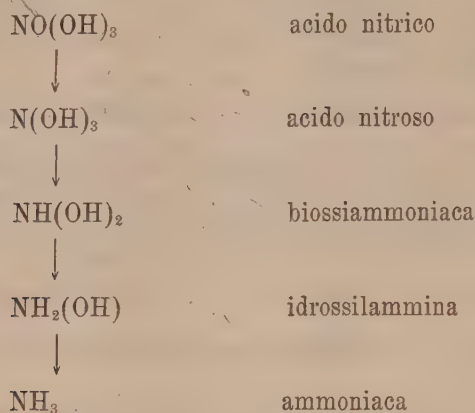
Per quanto indirette, le reazioni sono egualmente dimostrative. Ora, siccome è noto che nell'azione dell'acido nitrico sopra le aldeidi, assieme all'acido corrispondente all'aldeide impiegata si forma anche acido nitroso, potremo riunire nel seguente specchietto le trasformazioni descritte ⁽²⁾:



(1) Angeli, questi Rendiconti, seduta del 4 dicembre 1904.

(2) Per rendere più appariscenti le relazioni che passano fra i prodotti di ossidazione dell'ammoniaca, l'acido nitrico e nitroso vennero rappresentati sotto forma di idrati.

per mezzo delle quali è possibile effettuare le riduzioni successive espresse dallo schema:



In una prossima Nota ci occuperemo delle trasformazioni reciproche.

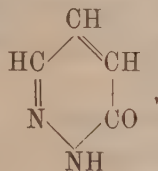
Meccanica. — *Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito.* Nota di G. ALMANZI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo* ⁽¹⁾. Nota di GAETANO MINUNNI, presentata dal Socio E. PATERNO.

In questa Nota mi propongo di esporre brevemente i risultati teorici di una prima serie di ricerche sull'azione dell'etere acetacetico sui fenilidrazoni di talune aldeidi aromatiche, riservando ad una Memoria successiva, che verrà pubblicata insieme al dott. Guido Lazzarini, la descrizione dettagliata delle esperienze relative.

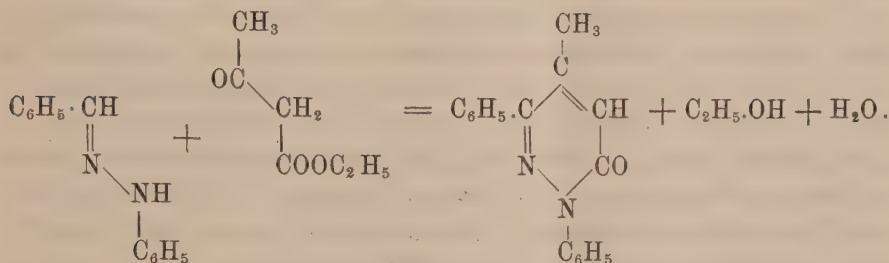
Questo studio fu intrapreso allo scopo di pervenire ad una nuova sintesi di derivati del *piridazone*:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della Regia Università di Sassari.

i quali per mancanza di un metodo sintetico di applicazione generale sono ancora poco conosciuti.

Un tale metodo poteva essere offerto dalla reazione fra gli idrazoni delle aldeidi e gli eteri degli acidi β -chetonici: questi corpi condensandosi con eliminazione di una molecola d'acqua ed una molecola di alcool potevano dare origine a derivati del piridazone. Così ad esempio per azione dell'etere acetoacetico sul fenilidrazone della benzaldeide era da prevedersi la formazione di un *difenilmetilpiridazone*:



Le prime esperienze in proposito furono eseguite tre anni or sono insieme al dott. G. Vassallo nel laboratorio di chimica generale dell' Università di Palermo. Riscaldando direttamente a circa 200° in bagno di paraffina il fenilidrazone della benzaldeide con l'etere acetoacetico si ottenne una sostanza ben cristallizzata fusibile a 140°. Si constatò inoltre che i fenilidrazoni di altre aldeidi (aldeide m- e p-nitrobenzoica, aldeide salicilica) trattate nelle stesse condizioni con l'etere acetoacetico o rimanevano inalterate, oppure subivano una profonda resinificazione; nello stesso modo si comportava il p-tolilidrazone dell'aldeide benzoica. Operando invece in presenza di cloruro di zinco, si riuscì ad ottenere da tutti questi idrazoni ed etere acetoacetico prodotti cristallini già ad una temperatura di 130-135°. Il mio trasferimento in questa Università ed i lavori d'impianto di questo istituto di chimica farmaceutica mi costrinsero ad interrompere per lungo tempo lo studio della nuova reazione. Esso fu ripreso nel marzo dello scorso anno insieme al dott. Riccardo Ciusa, al quale diedi anzitutto l'incarico di ripetere le esperienze fra l'etere acetoacetico ed il benzalfenilidrazone, allo scopo di determinare la composizione empirica e le proprietà fisiche e chimiche del prodotto fusibile a 140°. Nelle sue esperienze il dott. Ciusa impiegò un nuovo campione di etere acetoacetico proveniente però anch'esso dalla fabbrica di Kahlbaum come quello da me usato nel laboratorio di Palermo. Però con nostra grandissima sorpresa non fu più possibile riottenere la sostanza fusibile a 140°; in tutte le nuove esperienze, in cui si riscaldava direttamente con etere acetoacetico a 200°, il benzalfenilidrazone rimaneva sempre inalterato e veniva recuperato col suo punto di fusione 154-156°.

Dopo numerosi tentativi riusciti completamente infruttuosi incaricai il dott. Guido Lazzarini, al quale avevo affidato lo studio della reazione fra

gli idrazoni e l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco, di ripetere l'esperienza fra l'etere ed il benzalidrazone operando ad una temperatura più bassa (130-135°) ed in presenza del cloruro di zinco. In queste condizioni anche il benzalidrazone reagì energicamente con l'etere acetoacetico: dal prodotto della reazione si poté facilmente isolare una sostanza bianca ben cristallizzata, che però risultò completamente diversa dal prodotto fusibile a 140° ottenuto precedentemente. Il nuovo composto fondeva dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool a 103,5-104,5°.

I tentativi per ottenere la sostanza fusibile a 140° furono definitivamente abbandonati. Servendosi di un campione di prodotto preparato da me nel laboratorio di Palermo, il dott. Lazzarini poté eseguire delle analisi e determinare alcune proprietà della sostanza; l'impossibilità di riottenere questo prodotto non ci ha permesso di chiarirne la natura chimica. Le analisi hanno però dimostrato che il composto fusibile a 140° ha una composizione affatto diversa da quella dei composti che si formano dagli idrazoni e l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco, e che verranno descritti in seguito. Per questo motivo credo opportuno riportare qui separatamente i dati raccolti dal dott. Lazzarini sulla sostanza fusibile a 140°. Per la preparazione di essa, eseguita ripetute volte e sempre con esito positivo col campione di etere acetoacetico impiegato nel laboratorio di Palermo, io operai nel modo seguente:

Un miscuglio di 5 gr. di benzalfenilidrazone e 5 gr. di etere acetoacetico venne riscaldato in bagno di paraffina a 195-205° per tre ore. Dopo il raffreddamento la massa oleosa rossastra si rapprese lentamente trasformandosi in una densa poltiglia di piccoli mammelloni, che venne stemperata con alcool, filtrata, lavata sul filtro con alcool e ricristallizzata dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante.

Le analisi diedero dei numeri che corrispondono abbastanza bene a quelli richiesti dalla formula $C_{21}H_{16}O_2N_2$.

In due determinazioni crioscopiche, usando come solvente il benzolo, si trovarono per il peso molecolare i numeri 305 e 308; per la formula precedente si calcola il peso molecolare 328.

La formazione di un composto $C_{21}H_{16}O_2N_2$ si può interpretare ammettendo che una molecola di idrazone reagisca con due molecole di etere acetoacetico eliminando due molecole di acqua e due molecole di alcool secondo l'equazione:

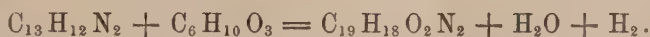


La sostanza cristallizza dall'alcool in laminette bianche di splendore madreperlaceo fusibili a 140-140,5°; è insolubile in acqua, solubile in alcool, etere, ligroina, alcool amilico, solubilissima in etere acetico, benzolo e clo-

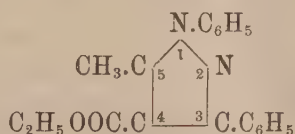
roformio. È insolubile in acido cloridrico concentrato anche a caldo; si scioglie bene anche a freddo in acido solforico concentrato con intensa colorazione rossa. Riscaldata all'ebullizione con soluzione concentrata di potassa caustica, si trasforma in un composto bianco che dall'alcool si separa in cristalli fusibili a 112-113°.

Per azione del bromo in soluzione cloroformica a temperatura ordinaria si ebbe un composto fusibile a 160°, che dall'alcool cristallizzava in bellissimi aghi lunghi e bianchi contenenti secondo due determinazioni concordanti 20,5 per cento di bromo. Dato il piccolo numero di fatti, che ho potuto raccogliere sul composto in questione, mi astengo dall'espore ipotesi intorno alla sua struttura chimica.

Completamente chiarita è invece la costituzione dei composti che si ottengono dai fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche e l'etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco. In queste condizioni la reazione procede per tutti gli idrazoni finora studiati in modo analogo; una molecola di idrazone reagisce con una molecola di etere acetoacetico eliminando una molecola di acqua e due atomi di idrogeno: col benzalfenilidrazone si ha per esempio l'equazione:

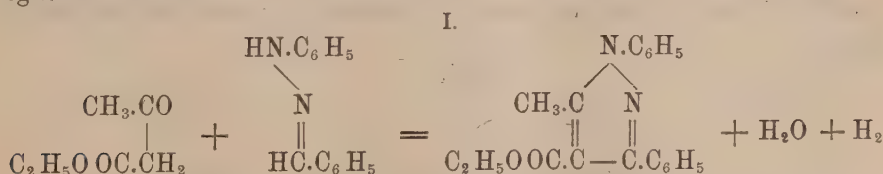


Il composto $C_{19}H_{18}O_2N_2$ è stato riconosciuto identico all'*etere etilico dell'acido 5-metil-1,3-difenilpirazol-4-carbonico*:

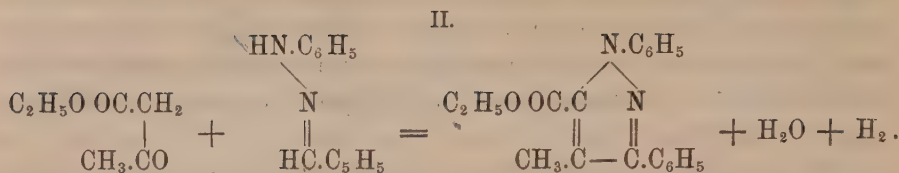


ottenuto per la prima volta da L. Knorr ed A. Blank ⁽¹⁾ per azione della fenilidrazina sull'etere acetbenzalacetico. Saponificato con potassa alcoolica il nostro composto fornisce un acido $C_{17}H_{14}O_2N_2$ che fonde esattamente a 194° come l'acido 5-metil-1,3-difenilpirazol-4-carbonico di Knorr e Blank.

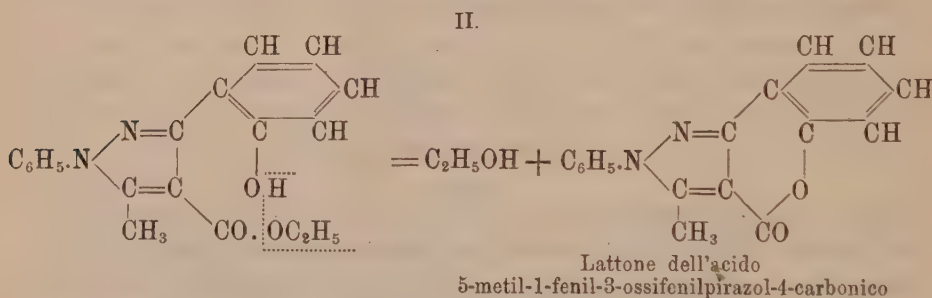
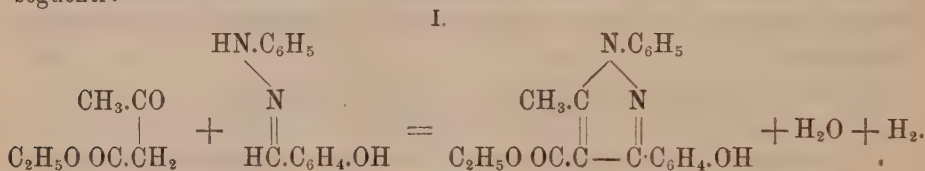
La condensazione dell'etere acetoacetico col benzalfenilidrazone può condurre a due derivati pirazolici di costituzione differente, secondo che alla formazione dell'acqua prende parte, oltre l'atomo di idrogeno del gruppo metilenico dell'etere, l'atomo di idrogeno immidico, oppure l'atomo di idrogeno metinico dell'idrazone. Queste due possibilità sono espresse dagli schemi seguenti:



(1) B. 18, 932.

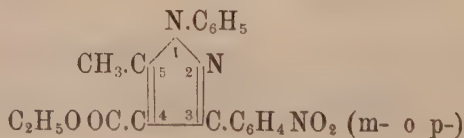


La costituzione del composto ottenuto dimostra che la reazione procede nel senso indicato dallo schema I. Ciò è confermato dai risultati delle esperienze con l'idrazone dell'aldeide salicilica, il quale riscaldato con etere acetoacetico in presenza di cloruro di zinco fornisce, per eliminazione di una molecola d'acqua e di una molecola di alcool, il lattone di un acido fenilmetilossifenilpirazolcarbonico. Ora la formazione del lattone dimostra che nell'acido il gruppo ossifenile ed il carbossile si trovano rispettivamente nelle posizioni 3 e 4. Le due fasi della reazione fra l'o-ossibenzalfenilidrazone e l'etere acetoacetico si possono quindi rappresentare mediante gli schemi seguenti:



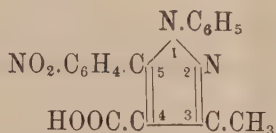
Dal lattone per azione della potassa alcoolica si ottiene l'acido libero, che per riscaldamento o per azione dei cloruri acidi perde facilmente una molecola d'acqua rigenerando il lattone.

Come ho accennato più sopra anche i fenilidrazoni delle aldeidi m-, e p-nitrobenzoica reagiscono in modo analogo con l'etere acetoacetico fornendo i corrispondenti nitroderivati dell'etere dell'acido metildifenilpirazolcarbonico. A questi derivati si può assegnare per analogia la formula di costituzione seguente:



Ettere etilico dell'acido 5-metil-1-fenil-3-(m- o p-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.

Entrambi gli eteri forniscono per saponificazione con acido solforico concentrato i corrispondenti nitroacidi, i quali, come i composti suaccennati, cristallizzano bene dall'alcool e dal benzolo. Due altri acidi metilfenilnitro-fenilpirazolcarbonici furono ottenuti da L. Knorr e Fr. Jödicke ⁽¹⁾ per azione della fenilidrazina sugli eteri o- e p- nitrobenzoilacetoacetici. La costituzione di questi nitroderivati corrisponde allo schema seguente:



Acido 3-metil-1-fenil-5-(2- o 4-nitrofenil)-pirazol-4-carbonico.

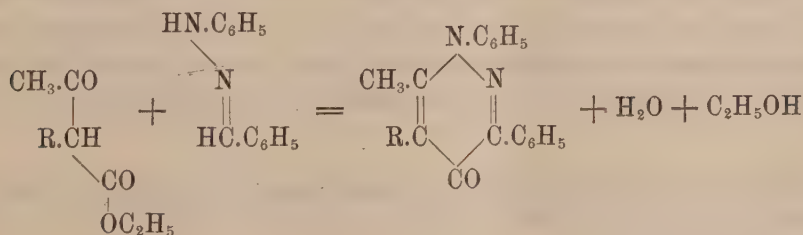
Come si può facilmente rilevare, il mio metodo sintetico non può condurre a derivati pirazolici contenenti due gruppi fenilici nelle posizioni 1 e 5. Negli acidi difenilpirazolici ottenuti dagli idrazoni delle aldeidi aromatiche i gruppi fenilici debbono necessariamente occupare le posizioni 1 e 3 e solo può variare la posizione rispettiva del metile e del carbossile.

Come ho fatto notare più sopra, i composti che si formano nella reazione fra gli idrazoni e l'etere acetoacetico sono identici a quelli che si ottengono col metodo di Knorr e Blank per azione della fenilidrazina sui prodotti di condensazione delle aldeidi con l'etere acetoacetico. Mentre però a causa della poca accessibilità di questi prodotti di condensazione la reazione di Knorr e Blank non fu applicata che al solo etere acetbenzalacetico, il metodo da me scoperto, il quale si basa sull'impiego di sostanze accessibilissime e di facile preparazione, si può annoverare sin da ora fra i processi generali più importanti per la sintesi di derivati del pirazolo. Ho già iniziato una nuova serie di ricerche sintetiche coi fenil- e tolilidrazoni di altre aldeidi aromatiche e grasse.

Mi propongo inoltre di istituire delle esperienze con gli eteri alchil-acetoacetici:

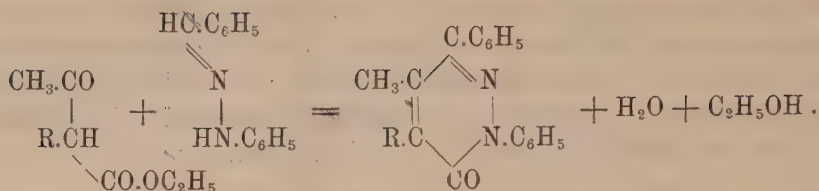


dai quali, non essendo possibile, come è facile rilevare, la formazione di composti pirazolici, si potrebbero ottenere derivati del piridazone secondo gli schemi seguenti:



(¹) B. 18, 2256.

oppure:



Le ricerche saranno estese anche ad altri acidi chetonici.

Chimica. — *Nuove ricerche sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$* ⁽¹⁾. Nota di GAETANO MINUNNI e R. CIUSA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota preliminare pubblicata parecchi mesi or sono ⁽²⁾ furono comunicati i primi risultati delle nuove ricerche intraprese l'anno scorso in questo Istituto sui derivati idrossilamminici dei chetoni del tipo del dibenzalacetone e particolarmente sui composti che si ottengono da questi chetoni per azione dell'idrossilammina in soluzione alcoolica ed in presenza di acetato sodico. In queste condizioni il chetone reagisce con due molecole di idrossilammina eliminando una molecola d'acqua. Questa reazione, già studiata ⁽³⁾ col dibenzalacetone, col difurfuralacetone, col dipiperonalacetone, fu ora estesa al disalicilidenacetone; essa fornì in tutti i casi prodotti analoghi e può essere quindi considerata come generale per i chetoni del tipo $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}$. Dal dibenzalacetone si ottennero due composti isomeri dalla formula $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Questi corpi, ai quali fu dato il nome di α - e β -dibenzalacetonidrossilaminossima, risultano per addizione di una molecola di idrossilammina alla dibenzalacetonossima e contengono entrambi, come fu già dimostrato sperimentalmente da uno di noi, oltre al gruppo ossimico $=\text{NOH}$, il residuo idrossilamminico $-\text{NHOH}$.

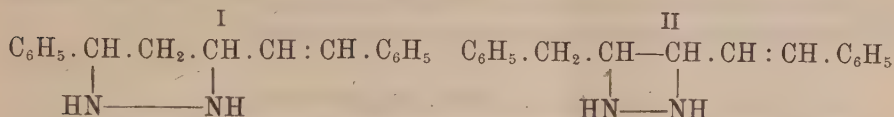
Allo scopo di chiarire la costituzione dell' α -derivato che rappresenta il prodotto principale della reazione, credemmo conveniente studiarne il comportamento coi riducenti ed operando con sodio ed alcool amilico bollente ottenemmo una base dalla formula $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$, che fu già descritta nella Nota preliminare e che evidentemente si forma in una seconda fase della reazione per eliminazione d'acqua dall'amina $\text{C}_{17}\text{H}_{16}(\text{NH}_2)(\text{NHOH})$. Il pro-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Gazz. 34, II, 373.

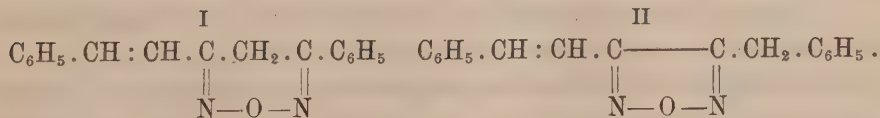
⁽³⁾ Gazz. 27, II, 263; 29, II, 387 e 404.

dotto finale della riduzione può essere un derivato della pirazolidina (I) oppure un derivato dell'idrazoetano (II).



Ci sembrò che la questione poteva essere risolta sottoponendo il composto $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ all'ossidazione, la quale avrebbe dovuto condurre nel primo caso ad un derivato pirazolico a costituzione conosciuta. Però i nostri numerosi tentativi per ossidare la base $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ con mezzi blandi rimasero completamente infruttuosi; adoperando ossidanti energici si ottenne aldeide benzoica e prodotti resinosi. Si pensò allora di preparare la disalicilidenacetondrossilaminossima, il cui prodotto di riduzione, contenendo radicali fenilici sostituiti, poteva considerarsi a priori come più facilmente ossidabile. La disalicilidenacetondrossilaminossima si ottiene con ottimo rendimento facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico del disalicilidenacetone. Questo diossiderivato possiede una composizione analoga a quella della dibenzalacetondrossilaminossima, fornisce un derivato tetrabenzoilico e per riduzione una sostanza cristallina che corrisponde alla base oleosa $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ottenuta per riduzione della dibenzalacetondrossilaminossima. Nemmeno i tentativi per ossidare il nuovo prodotto di riduzione $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{OH})_2$ diedero risultati soddisfacenti. Le esperienze condussero quasi sempre a prodotti resinosi; solo operando con permanganato ed acido solforico, secondo le indicazioni di Knorr ⁽¹⁾ si riuscì ad avere un prodotto cristallino, ma il rendimento era così minimo da rendere praticamente impossibile l'ulteriore studio della reazione, tanto più che gli stessi prodotti di riduzione si ottengono con rendimento abbastanza scarso.

Anche il comportamento dell' α -dibenzalacetondrossilaminossima cogli ossidanti ha formato oggetto delle nostre ricerche. Operando con permanganato, oppure con nitrito di amile in soluzione eterea, abbiamo ottenuta una sostanza cristallina, la cui composizione corrisponde a quella dell'anidride di una diossima. A questa anidride può competere o la formula di una $\alpha\alpha'$ -stirilfenilazossazina (I) oppure la formula di un $\alpha\alpha'$ -stirilbenzilazossazolo (II).



Abbiamo infine creduto interessante sottoporre alla riduzione anche la β -dibenzalacetondrossilaminossima, la quale, come fu dimostrato da uno di

(¹) Ann. Chem. 279, 220.

noi in un precedente lavoro ⁽¹⁾ si forma anche per azione dell'acido cloridrico sull' α -derivato. Il prodotto di riduzione della β -idrossilaminossima è completamente diverso da quello dell' α -derivato, come dimostrano le proprietà dei rispettivi cloridrati, cloroplatinati e benzoilderivati.

DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

1. *Bromoderivato dell' α -dibenzalacetonirossilaminossima.* — Per dimostrare la presenza di un doppio legame nell' α -derivato ne abbiamo studiato il comportamento col bromo. Si sospende 1 gr. di sostanza finamente polverizzata in poco cloroformio e, dopo aver riscaldato sino all'ebullizione, si aggiunge a gocce e scaldando moderatamente, una soluzione diluita di bromo in cloroformio finchè si ha la persistenza della colorazione rossastra. Si separa una sostanza bianca, cristallina, che fu ricristallizzata dall'alcool.

0,2098 gr. sost.: 0,1772 Ag Br (Br = 0,075404 gr.)

$C_{17}H_{18}O_2N_2Br$ Calcolato Br 36,19 Trovato Br 35,94.

Questo bromoderivato fonde a 172° con decomposizione, è abbastanza solubile in alcool metilico ed etilico, poco solubile a freddo in cloroformio, molto a caldo, poco solubile in etere acetico, insolubile in acqua ed in etere.

II. *Ossidazione dell' α -dibenzalacetonirossilaminossima.* — Si sciolgono gr. 4,4 di α -derivato in una piccolissima quantità di acido cloridrico concentrato freddo, ed alla soluzione limpida si aggiunge una soluzione di un grammo di permanganato di potassio in 400 cm³ di acqua agitando continuamente e tenendo il recipiente durante l'operazione in un bagno d'acqua fredda. Si separa così una sostanza giallognola che viene purificata per cristallizzazione dall'alcool acquoso, da cui si separa in forma di cristallini gialli, solubili in quasi tutti i solventi organici, insolubile in acqua. La sostanza si rammollisce a 165° e fonde con decomposizione a 176°. Il rendimento è molto scarso.

0,1502 gr. sost.: 0,4268 gr. CO₂ ; 0,0757 gr. H₂O.

0,1025 gr. sost.: 10,2 cm³ N (27,7°, 746 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Calcolato C 77,86 ; H 5,34 ; N 10,68

Trovato " 77,62 " 5,73 " 10,73

La stessa sostanza si ottiene per ossidazione dell' α -dibenzalacetonirossilaminossima in soluzione eterea con nitrito di amile.

III. *Riduzione della β -dibenzalacetonirossilaminossima.* — Il β -derivato sottoposto all'azione del sodio in soluzione di alcool amilico bollente fornisce, come il suo isomero, una base oleosa che galleggia sull'acqua, si scioglie poco nell'etere e non solidifica nemmeno per forte raffreddamento.

⁽¹⁾ Gazz. 29, II, 404.

Il cloridrato si presenta come una polvere bianca, friabile, che fonde a 234° e che lasciata all'aria si trasforma in una massa giallastra vischiosa. Il cloroplatinato di colore giallo-rossastro forma prismi allungati, che fondono a 268°. Il cloroplatinato della base corrispondente ottenuta dall' α -derivato fonde a 225°.

Del nuovo prodotto di riduzione abbiamo preparato il *benzoilderivato* che fu purificato stemperandolo con poco alcool e ricristallizzandolo da un miscuglio di etere acetico e pochissimo alcool.

0,2264 sost.: 14,8 cm³ N (8°, 745 mm).

C₁₇H₁₇N₂(CO C₆H₅) Calcolato N 7,91 Trovato 7,72.

Il benzoilderivato forma aghetti bianchi che si anneriscono a 260° e fondono a 290°; è solubilissimo nell'alcool metilico ed etilico, poco solubile nell'etere acetico e nel tetracloruro di carbonio, quasi insolubile nell'etere, nel benzolo e nella ligroina.

IV. *Disalicilidenacetoniidrossilaminossima e derivati.* — Un composto analogo alla dibenzalacetoniidrossilaminossima si ottiene facendo agire il cloridrato di idrossilamina sul sale sodico del disalicilidenacetone. Questo sale fu preparato secondo le indicazioni di Fabinji ⁽¹⁾ e purificato per cristallizzazione dall'acqua.

Per preparare l'idrossilaminossima si scalda a ricadere per circa 3 ore una soluzione di 20 gr. del sale sodico del chetone e 9 gr. di cloridrato di idrossilamina in 200 cm³ di alcool. Si filtra dal cloruro sodico e si abbandona la soluzione all'evaporazione spontanea per alcuni giorni, si ottiene così una sostanza bianca, cristallizzata in prismetti duri.

0,1814 gr. sost.: 0,4262 gr. CO₂ , 0,0539 gr. H₂O .

0,2163 gr. sost.: 16,6 cm³ N (12°, 471 mm).

C₁₇H₁₆O₂N₂(OH)₂ Calcolato C 64,96 ; H 5,41 ; N 8,91

Trovato " 64,07 " 5,23 " 8,88

Fonde con decomposizione a 207°, è pochissimo solubile in etere, benzolo, etere acetico, insolubile in ligroina ed acqua, poco solubile in alcool metilico ed etilico, dai quali si separa molto lentamente in bei prismetti duri, incolori. Si scioglie nella potassa e nell'acido cloridrico; la soluzione in acido solforico concentrato è colorata in rosso-sangue.

La disalicilidenacetoniidrossilaminossima fornisce con facilità un *derivato tetrabenzoilico* che dall'alcool si separa in minutissimi cristalli duri.

0,2040 gr. sost.: 0,5529 CO₂ ; 0,0852 H₂O

C₁₇H₁₄O₄N₂(COC₆H₅)₄ Calcolato C 73,97 ; H 4,66

Trovato " 73,91 " 4,64

(¹) D. R. P. 110521.

Fonde a 135°; si scioglie bene nell'alcool metilico ed etilico, poco in etere, benzolo ed etere acetico, è insolubile in ligroina.

V. *Riduzione della disalicilidenacetamidrossilaminossima*. — In un pallone munito di refrigerante ascendente si sciolgono 10 gr. di sostanza in 500 cc. di alcool amilico, ed alla soluzione bollente si aggiunge del sodio in pezzettini fino a tanto che esso non si scioglie che difficilmente. Il liquido assume dapprima una colorazione rossa, diviene poi quasi nero e verso la fine ritorna quasi incolore. Dopo il raffreddamento si aggiunge dell'acqua e dell'acido acetico fino a reazione acida. Si scaccia quindi l'alcool amilico per distillazione con vapor d'acqua, si agita il residuo della distillazione con etere per eliminare le resine e le ultime tracce di alcool amilico, e quindi si alcanilizza con ammoniaca. Si estrae con etere, la soluzione eterea si agita per pochi minuti con cloruro di calcio e si filtra. Si separa dopo poco una sostanza bianca, cristallina che fu purificata per cristallizzazione dall'alcool.

0,1183 gr. sost.: 0,3124 gr. CO₂ ; 0,0694 gr. H₂O .

0,1051 gr. sost.: 9 cm³ N (9°, 752 mm).

C₁₇H₁₆N₂(OH)₂ Calcolato C 72, 3 ; H:6, 4 ; N 9,9

Trovato " 72,02 " 6,51 " 10,2

Il nuovo prodotto di riduzione si presenta in pagliette bianche, fonde a 191° con decomposizione, è poco solubile a freddo nell'alcool, molto a caldo; è pochissimo solubile in etere freddo ed in benzolo anche a caldo, si scioglie bene in etere acetico a caldo, difficilmente a freddo, è insolubile in ligroina, solubilissimo in acido acetico, cloridrico e solforico, come pure nell'idrato potassico.

Chimica. — *Posizione dei gruppi — NO₂ ed — NH₂ nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (¹).

Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso delle mie precedenti ricerche (²) su numerosi derivati ottenuti dal piperonal, ho avuto occasione di preparare i nitrocomposti di alcuni di essi. Il loro studio mi ha fatto richiamare l'attenzione sui nitro- ed aminoderivati del piperonal e dell'acido corrispondente e ho dovuto accorgermi che la posizione delle catene azotate sostituenti in quelle molecole non era stata ancora rigorosamente dimostrata, nonostante le affermazioni che si ri-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari, giugno 1905.

(²) Gazz. chim. ital., 1904, 34, I, 358; II, 170, 409; 1905, 35, II, 32 — Atti Accad. Lincei, 1904, 13 I, 717; II, 315, 611.

scontrano in proposito in alcune memorie o trattati, e che non erano giustificate da fatti sperimentali.

Io ho voluto riprendere in esame tali corpi e, in questa Nota, mi propongo di completare lo studio dei mononitroderivati finora ottenuti per nitrificazione diretta dall'aldeide e dall'acido piperonilici e dei corrispondenti aminoderivati.

Essi sono i seguenti:

1°). L'aldeide nitropiperonilica o nitropiperonal $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$, p. f. = 95°,5 secondo Fittig e Remsen (1), che l'ottennero per i primi dall'azione dell'acido nitrico sull'idropiperoina e sul piperonal. Variando alquanto le condizioni di tale reazione, questo corpo fu preparato anche da Liebermann e Haber (2) e recentemente da Ciamician e Silber (3), che trovarono il p. f. = 97°. Di questa nitroaldeide si conoscono il fenilidrazone, l'ossima e l'aminossima con i nitrili corrispondenti (4), un prodotto di riduzione: il metilendiossiantranile $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ p. f. 110°,5 (5), un prodotto di trasposizione: l'ac. nitrosopiperonilico $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ p. f. 160-165° (6), un altro di condensazione: l'ac. nitropiperonilacrilico $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{smallmatrix}$ p. f. 240°, dal quale deriva per riduzione l'acido aminopiperonilacrilico p. f. 205-207° e l'anidride interna corrispondente $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ p. f. 253° (7).

2°). L'acido nitropiperonilico $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ p. f. 172°, ottenuto per azione dell'acido nitrico sull'acido piperonilico da Jobst e Hesse (8).

3°). La nitrometilenpirocatechina $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2$ p. f. 148°, ottenuta dagli stessi autori, nella reazione suddetta, insieme ad una dinitrometilenpirocatechina, della quale ultima, per il momento, non mi occupo.

In quanto agli aminoderivati di questi nitrocomposti, si conosce unica-

(1) Ann. der Chem. u. Pharm., 1871, 159, 134.

(2) Ber. Deut. chem. Gesell., 1890, 23, 1566; 1891, 24, 624.

(3) Atti Accad. Lincei, 1902, 11, I, 280; Gazz. chim. ital., 1903, 33, I, 371.

(4) Haber, Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, 24, 625, 626.

(5) Friedländer e Sreiber, Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 1385. Ho usato per questo corpo la formula analoga a quella dimostrata da Bamberger per l'antranile.

(6) Vedi nota (4) e inoltre: Ber. Deut. chem. Gesell., 1902, 35, 1996.

(7) F. M. Perkin, Journ. chem. Soc., 1891, 59, 157, 158.

(8) Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 1031; Ann. d. Chem. u. Pharm. 1879, 199, 70, 73, 75.

mente l'aminometilenpirocatechina, ottenuta da Hesse ⁽¹⁾, per riduzione dell'acido nitropiperonilico:



sotto forma di un olio colorato in bruno, di reazione fortemente alcalina, di cui egli preparò il cloridrato, l'ossalato e il solfato. Lo stesso autore dice d'aver ottenuto un prodotto identico a questo dalla riduzione della nitrometilenpirocatechina ⁽²⁾:



ma nè dell'uno, nè dell'altro, nè dei loro sali stabili le costanti fisiche.

Le conoscenze, che si avevano sulla posizione del gruppo azotato sostituyente in questi composti, si limitano ad alcune reazioni sul nitropiperonal e su due derivati da esso direttamente preparati.

Per azione dell'acetone o dell'acido piruvico sull'aldeide nitropiperonica, in soluzione alcalina, Liebermann e Haber ⁽³⁾ ottennero il biossimetilenindaco



è dovuta alla posizione orto del nitrogruppo rispetto al gruppo aldeidico, per analogia a quanto avviene nella sintesi dell'indaco dalla ortonitrobenzaldeide ⁽⁴⁾ e in altre reazioni analoghe ⁽⁵⁾.

F. M. Perkin ⁽⁶⁾, per due vie diverse, e cioè per nitrurazione dell'acido piperonilacrilico o per condensazione dell'anidride acetica col nitropiperonal, ottenne l'acido nitropiperonilacrilico (I) e dall'etere metilico o etilico di questo, per riduzione con stagno e acido cloridrico, ebbe l'anidride etilaminopiperonil- ω -carbossilica (II), che ravvisò come un derivato della tetraidrochinolina:



in cui però rimaneva ignota la relazione di posizione tra il gruppo diossimetilenico e l'anello piridinico.

⁽¹⁾ Lieb's Annalen, 1879, 199, 341.

⁽²⁾ Loc. cit.

⁽³⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1890, 23, 1566.

⁽⁴⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1882, 15, 2860.

⁽⁵⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1886, 19, 352.

⁽⁶⁾ Journ. chem. Soc., 1891, 59, 153, 159.

La stessa lacuna esiste nella reazione analoga, con la quale Haber ⁽¹⁾ passò, per riduzione, dal chetone metilnitropiperonilacrilico (I), ottenuto per nitratura del chetone metilpiperonilacrilico, a una diossimetilenchinaldina (II):



Friedländer e Schreiber ⁽²⁾, per riduzione dell'aldeide nitropiperonilica con stagno e acido acetico, ottennero il metilendiossiantranile $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{CH} \end{array} \text{O}$ p. f. 110°,5, con una reazione simile a quella, per cui si ottiene l'antranile dall'aldeide ortonitrobenzoica ⁽³⁾ e ad altre analoghe.

Infine, il nitropiperonal conferma il suo comportamento di ortonitrobenzaldeide per le reazioni negative, che ottennero Angelico e Fanara ⁽⁴⁾ con i sali dell'acido nitroidrossilaminico e per la trasformazione, sotto l'azione della luce, in acido nitrosopiperonilico, come dimostrarono Ciamician e Silber ⁽⁵⁾.

Da quanto era noto finora, si sapeva dunque che, nella nitratura del piperonal, il gruppo NO_2 entrava in posizione orto rispetto al gruppo aldeidico; ma non era determinata quale delle due possibili posizioni orto effettivamente occupasse, ossia se dava luogo a un 6-nitropiperonal (I) o a un 2-nitropiperonal (II):



Di fronte a tutti i corpi che ho nominato e nei quali non era stata stabilita la posizione del gruppo azotato sostituyente, si conosceva solo, in questo campo, un aminoderivato, in cui tale posizione era ben determinata: la 1-amino-3:4-metilenpirocatechina, ottenuta per una doppia via, che ne stabiliva con certezza la costituzione.

Essa era stata preparata dapprima da Van Ling ⁽⁶⁾, che, ripetendo e modificando precedenti esperienze di Van Loo, fece agire l'ammoniaca, in tubi chiusi, sull'etere metilico o etilico dell'acido piperonilico e pervenne

⁽¹⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, 24, 623.

⁽²⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 1385.

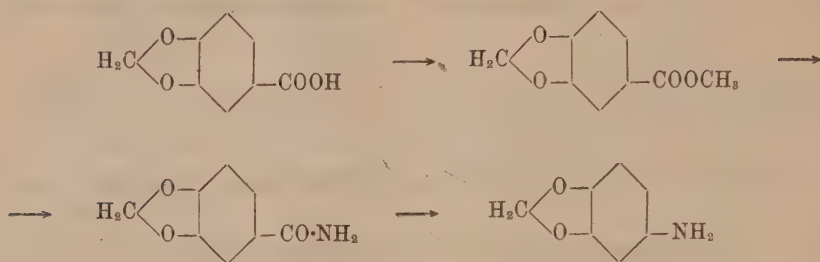
⁽³⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1882, 15, 2105.

⁽⁴⁾ Gazz. chim. ital., 1901, 31, II, 33.

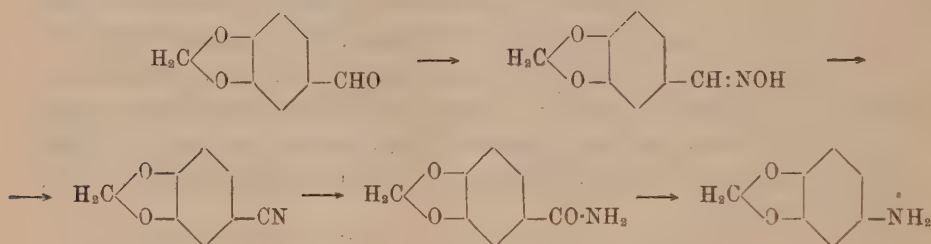
⁽⁵⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1902, 35, 1996; Atti Accad. Lincei, 1902, 11, I, 280; Gazz. chim. ital., 1903, 33, I, 362-372.

⁽⁶⁾ Rec. trav. Pays Bas, 1897, 16, 46.

alla piperonilamide e da questa, per azione degli ipobromiti alcalini, alla 1 amino- 3-4 metilenpirocatechina:



In seguito, Rupe e Majewski ⁽¹⁾, ossidando con acqua ossigenata in soluzione alcalina, il nitrile della piperonalossima, passarono anch'essi all'amide dell'acido piperonilico e da questa, per azione dell'ipobromito di sodio, alla suddetta 1 amino- 3-4 metilenpirocatechina:



Quest'amina è stata descritta come una sostanza cristallizzata p. f. 44°, p. e. 145° a 16 mm. Abbiamo visto invece che Hesse, per riduzione dell'acido nitropiperonilico, aveva ottenuto un'amina, sotto forma di olio bruno alcalino, di cui non aveva indicato le costanti fisiche. Mancavano inoltre le costanti dei sali sì dell'una che dell'altra amina. Questi due corpi non erano stati quindi completamente studiati, nè tanto meno dimostrati identici, per quanto si trovino talvolta indicati come tali ⁽²⁾.

E fu appunto lo studio comparativo fra questi due prodotti di provenienza diversa, che mi condusse alla soluzione del quesito propostomi.

Nel nitropiperonal, nell'acido nitropiperonilico e nella nitrometilenpirocatechina, intorno al nucleo benzenico centrale, esistono dei gruppi sostituenti con funzionalità diversa. Trasformando o eliminando tali gruppi, a seconda dei casi, ho potuto stabilire le relazioni esistenti fra le formule di ciascuno di questi corpi, sia rispetto a quelle degli altri due, come rispetto a quelle

⁽¹⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1900, 33, 3403.

⁽²⁾ Richter, *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*, (1900), 405. — Supplement I, (1901), 48.

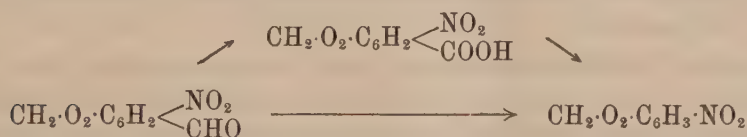
di altri derivati di costituzione già nota; e, dal complesso di queste relazioni, dedurre la posizione del gruppo NO_2 nella molecola.

Dividerò pertanto le ricerche eseguite in tre serie a seconda che esse interessano:

- a) il gruppo aldeidico o il carbossilico,
- b) il gruppo nitro,
- c) il gruppo diossimetilenico.

La prima serie di queste reazioni, intesa a trasformare o ad eliminare il gruppo aldeidico del nitropiperonal o quello carbossilico dell'acido nitropiperonilico, mi permisero di stabilire le relazioni esistenti fra i tre corpi in esame. Così, ossidando il nitropiperonal, ciò che non era stato fatto prima da altri, ottenni l'acido nitropiperonilico p. f. 172° , identico a quello ottenuto da Jobst e Hesse nella nitratura dell'acido piperonilico. Decomponendo poi, col calore, l'acido nitropiperonilico o il suo sale di calcio, ebbi la nitrometilenpirocatechina. Inoltre, son riuscito a passare direttamente dal nitropiperonal alla nitrometilenpirocatechina, distillando la soluzione alcalina del primo di questi prodotti, in corrente di vapor d'acqua.

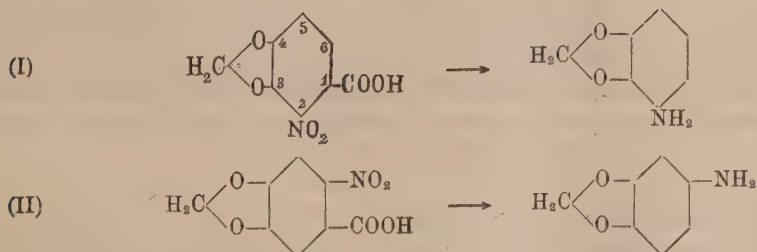
Questi tre corpi adunque, potendosi trasformare l'uno nell'altro:



debbono mantenere il gruppo NO_2 , il quale non ha preso parte alle reazioni ora indicate, nella medesima posizione rispetto agli altri gruppi sostituenti, contenuti nella loro molecola.

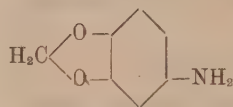
Stabilito questo primo fatto, le reazioni delle altre due serie potevano essere condotte su l'uno o sull'altro dei tre corpi in esame indifferentemente.

Intanto, i casi d'isomeria possibili per l'acido nitropiperonilico p. f. 172° e per i suoi derivati si riducevano a due, perchè il gruppo NO_2 poteva occupare solamente la posizione 2 o la posizione 6. Nel primo caso si doveva arrivare, per riduzione, secondo la reazione di Hesse già citata ⁽¹⁾, a una 2-amino-3,4-metilenpirocatechina (I) e nel secondo a una 6-amino-3,4-metilenpirocatechina (II):



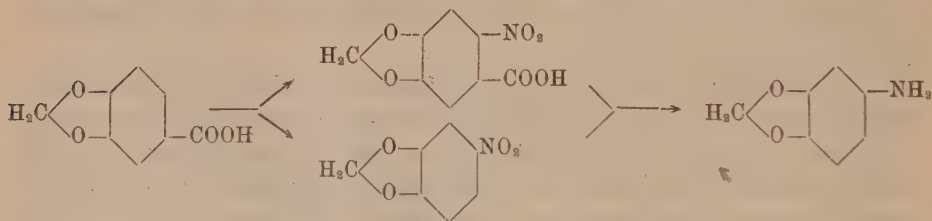
⁽¹⁾ V. pag. 425.

e in quest'ultimo caso, poichè le posizioni 1 e 6 sono simmetriche rispetto al gruppo diossimetilenico 3-4, avrei dovuto ottenere un'amina identica all'altra già nota e ben definita, preparata da Rupe e Majewski e da Van Ling dalla piperonilamide:



I fatti dimostrarono appunto che questa seconda ipotesi era la vera. Riducendo l'acido nitropiperonilico, con stagno e acido cloridrico, ho ottenuto un corpo, che dalle poche reazioni e analisi finora eseguite, suppongo debba essere l'acido amidopiperonilico, o acido metilendiossiantranilico, il quale si presenterebbe con caratteri differenti dall'acido metilendiossiantranilico finora conosciuto ⁽¹⁾, e del quale mi riservo di continuare lo studio. Ma dalla stessa reazione ottenni inoltre, come Hesse, un olio bruno di reazione alcalina, ch'io però potei riuscire a cristallizzare e poi purificare. Il suo p. f. = 44° coincideva con quello dell'amina ottenuta dalla piperonilamide. Confermai poi questa identità con il confronto delle costanti fisiche del cloridrato, del solfato e del picrato.

Anche il prodotto di riduzione della nitrometilenpirocatechina aveva gli stessi caratteri fisici; per cui venivano così stabilite con sicurezza le formule dei due prodotti, che si ottengono nella nitratura diretta dell'acido piperonilico:

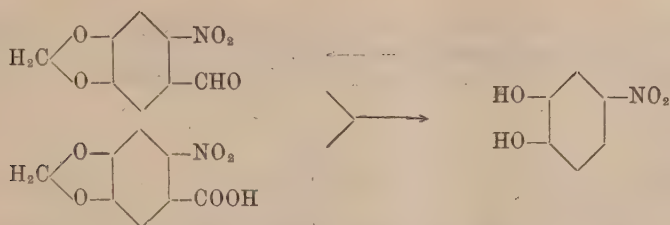


Per le reazioni sul diossimetilene, mi rivolsi a una proprietà caratteristica di questo gruppo, per la quale il piperonal e derivati si decompongono, se scaldati con acido cloridrico diluito in tubi chiusi, liberando carbonio e dando il difenolo corrispondente ⁽²⁾. Mi proponevo così di giungere a una nitropirocatechina, che mi avesse confermato i risultati precedentemente ottenuti. Ebbi infatti per decomposizione del nitropiperonal e dell'acido nitro-

⁽¹⁾ Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, 1386.

⁽²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., 1871, 159, 142; Bulletin de la Soc. chim. de Paris, 1871, 16, 332; Gazz. chim. ital., 1888, 18, 404; Journ. chem. Soc., 1890, 57, 996, 1028.

piperonilico, nelle accennate condizioni, la 1 nitro- 3:4 pirocatechina:



la cui costituzione era stata già ben determinata in grazia dei diversi processi di preparazione, per mezzo dei quali era stata ottenuta. Infatti fu preparata successivamente da Benedikt ⁽¹⁾, per azione dell'acido nitroso sulla pirocatechina, da Weselsky e Benedikt ⁽²⁾, per nitrurazione diretta dello stesso difenolo, dalla « Chemische Fabrick auf Actien » ⁽³⁾, per ossidazione del paranitrofenolo con i persolfati e recentemente da Bamberger e Czerkis ⁽⁴⁾, per ossidazione con acido monopersolforico del meta- e del paranitrofenolo.

Dalle reazioni che ho esposto finora e che ho sviluppato schematicamente nella unita tavola, e sperimentalmente nella Nota che segue, risulta adunque che in tutti i mononitroderivati, ottenuti nella nitrurazione diretta del piperonal e dell'acido piperonilico, il primo gruppo NO₂ va ad occupare la posizione 6 rispetto al gruppo aldeidico o carbossilico in 1 e al diossimetilene in 3:4; dando perciò luogo a derivati tetrasostituiti simmetrici.

Rimangono così fissate le formule di costituzione anche degli altri nitro ed aminocomposti che derivano da questi ora studiati e ai quali ho accennato ⁽⁵⁾.

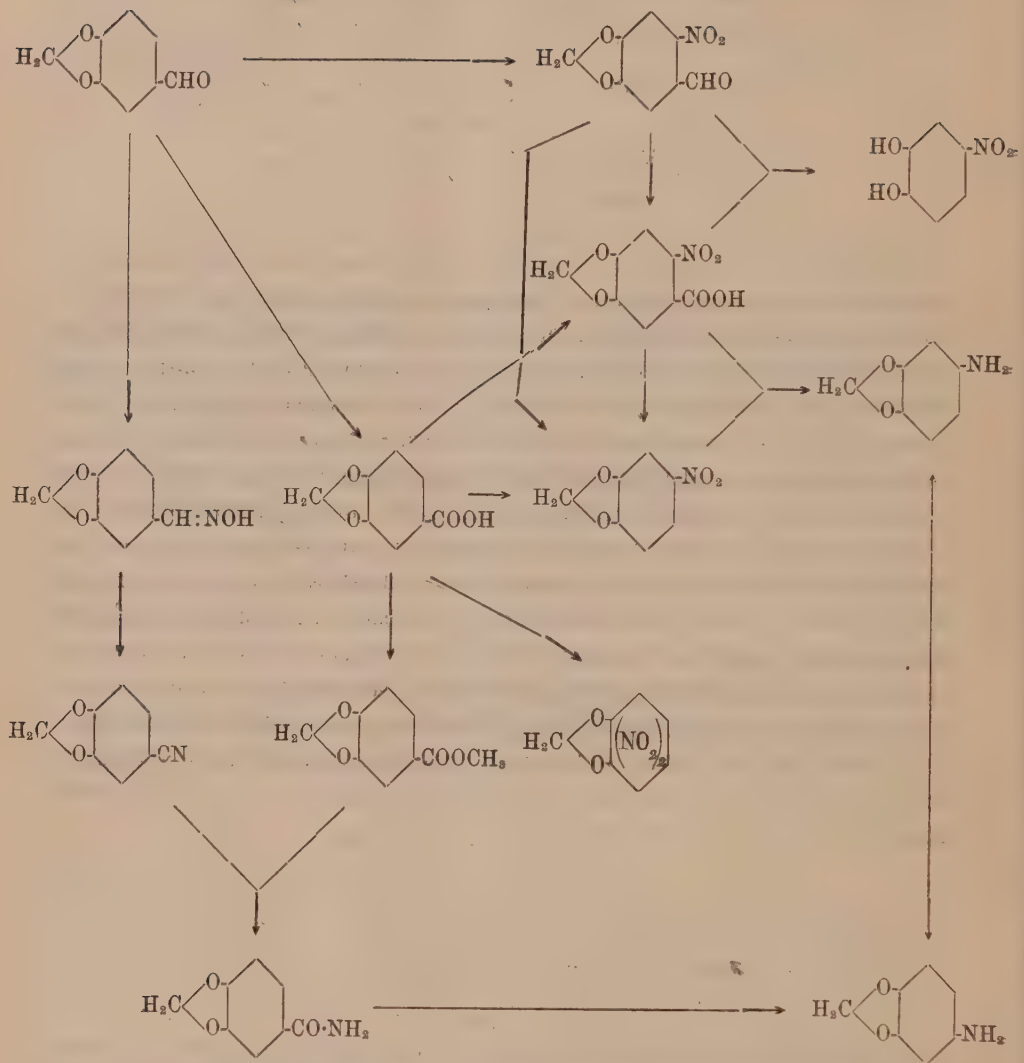
(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 362.

(2) Monat. f. Chem., 1882, 3, 386.

(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1895, 28, R, 693.

(4) Journ. f. prakt. Chem., 1904, 68, 480.

(5) Correggendo le bozze di questa Nota, mi capita sott'occhio la memoria di Paul Herz, intitolata: *Ueber die Nebenreactionen bei der Darstellung des Piperonal-indigos und seine Oxydation*, contenuta nell'ultimo fascicolo dei « Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft » (38, 2853), pubblicato il 30 settembre 1905. In essa l'autore, trattando incidentalmente della costituzione del nitropiperonal (pag. 2860), ammette per questo corpo, in base a una elegante dimostrazione indiretta, la stessa formula che io, con metodo diretto, ho dimostrato nella presente Nota. Per stabilire la mia priorità in questo argomento, come negli altri trattati o annunciati nella presente Nota, faccio notare che i risultati a cui io son pervenuto furono comunicati alla Società chimica di Roma nella seduta del 23 luglio 1905 e riportati in sunto nel N. 13 dei Rendiconti di questa Società (pag. 126), che va unito al fascicolo II (parte II) della Gazzetta chimica Italiana, pubblicato il 2 settembre 1905.



Chimica. — *Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti* ⁽¹⁾.

Nota di M. G. LEVI e M. VOGHERA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Da qualche tempo è oggetto di estese ed interessanti ricerche il comportamento elettrochimico dello zolfo, come pure la formazione e le trasformazioni che per via elettrochimica si possono ottenere con molti composti solforati: solfuri, solfiti, composti tionici, ecc., e la presente Nota ci darà occasione di passare brevemente in rassegna la letteratura sull'argomento, mano mano che se ne presenterà l'opportunità. Lo scopo delle nostre ricerche è quello di studiare i mezzi più opportuni per giungere alla formazione elettrochimica dell'acido iposolforoso o meglio dei suoi sali $M_x S_2 O_3$, composti che ancora per questa via non furono ottenuti o tutt'al più furono ottenuti per incidenza o per effetto di qualche reazione secondaria e sempre in minima quantità. Queste ricerche, che ci hanno già condotto a qualche risultato, ci sembrano avere un certo interesse sia dal punto di vista generale, pel contributo ch'esse possono portare a questo capitolo dell'elettrochimica dello zolfo, sia perchè l'acido iposolforoso ed i suoi sali per il modo di formazione e per il loro comportamento generale si presentano tra i più interessanti dei composti ossigenati dello zolfo, sia infine perchè ogni metodo nuovo di formazione elettrochimica serve a dimostrare sempre più l'alto significato che in tutto il campo delle trasformazioni chimiche hanno le reazioni e le trasformazioni degli ioni. Un accenno alla formazione elettrolitica dell'iposolfito sodico ⁽²⁾ si trova nel trattato di elettrochimica di Ahrens ⁽³⁾: si tratta di ricerche dovute ad Andreoli, secondo le quali si ottiene iposolfito sodico per elettrolisi « indiretta » o « secondaria » di soluzioni di cloruro sodico e di bisolfito sodico separate da diaframmi porosi; non è fatto però alcun cenno sui particolari quantitativi dell'elettrolisi e sul rendimento. Tracce di iposolfito ottenne F. W. Durkee ⁽⁴⁾ elettrolizzando con 3 Amp. soluzioni di solfuro e solfidrato sodico: si ottiene all'anodo quantitativamente solfato sodico e come prodotti intermedi polisolfuri e iposolfito; dapprima non si ha all'anodo quasi affatto sviluppo d'ossigeno, poi la soluzione si colora in giallo per la formazione di polisolfuri e più tardi lo zolfo-ione che migra, cessa di reagire col solfuro e si scarica

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

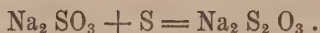
⁽²⁾ Per non generar confusioni, notiamo che in tutto il corso del lavoro intendiamo identiche le denominazioni: iposolfito e tiosolfato corrispondenti alla formola $M_x S_2 O_3$, come del resto si trova nella maggior parte dei trattati.

⁽³⁾ Ahrens, Handb. d. Elektrochemie (Stuttgart, Enke, 1903), pag. 449.

⁽⁴⁾ F. W. Durkee, Ann. chem. Journ. 18, 525.

all'elettrodo precipitando al fondo del recipiente. La reazione è finita quando cessa il deposito di zolfo e comincia un forte sviluppo d'ossigeno. Il fatto della formazione di polisolfuro in quest'elettrolisi dimostra come in determinate condizioni lo zolfo anche allo stato di ione che migra o che si scarica, possa reagire o sciogliersi, se così si vuole, nel solfuro come fa quando si trova allo stato libero e come del resto era prevedibile data la maggiore tendenza a reagire degli elementi allo stato di ione. Interessantissime a questo proposito sono le ricerche di F. W. Küster sulla formazione dei polisolfuri per soluzione dello zolfo libero nei solfuri e sul comportamento di elettrodi a zolfo di fronte a soluzioni di solfuri ⁽¹⁾. L'elettrolisi dei solfuri in condizioni diverse da quelle di Durkee già citate, eseguirono pure Brochet e Ranson ⁽²⁾ ottenendo la formazione di iposolfito in soluzioni diluite; quando le soluzioni sono concentrate il processo all'anodo è essenzialmente diverso.

Il concetto direttivo delle nostre esperienze si basa appunto sul fatto prevedibile della maggior facilità a reagire dello zolfo allo stato di ione in confronto dello zolfo allo stato libero. È noto come il metodo fondamentale più semplice per preparare l'iposolfito sodico (prendiamo sempre questo iposolfito come tipo) sia quello di far bollire una soluzione di solfito in presenza di fiori di zolfo; avviene presso a poco quello che succede nel passaggio da solfuro a polisolfuro, e cioè lo zolfo si scioglie nel solfito secondo la semplicissima equazione:



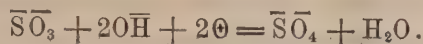
Si può anche in questo caso prevedere *a priori* che se lo zolfo viene fatto agire allo stato di ione, la reazione deve pure avvenire facilmente: sperimentalmente la cosa è realizzabile quando si elettrolizzano una soluzione di solfuro sodico ed una di solfito tenute separate da un diaframma in modo che il solfuro si trovi nello spazio catodico, il solfito nell'anodico; lo zolfoione migrerà all'anodo dove reagirà col solfito. Si intravede immediatamente che il maggiore ostacolo in quest'elettrolisi sarà l'ossidazione anodica tanto del solfito quanto dell'eventuale iposolfito formatosi, come pure la possibilità di altre trasformazioni da parte dell'ione SO_3'' che si scarica. E nell'accingerci allo studio di queste elettrolisi dovemmo appunto rivolgere particolarmente la nostra attenzione a tutte le possibili trasformazioni anodiche del solfito, che furono oggetto di estese ricerche da parte specialmente di F. Foerster e di A. Friessner ⁽³⁾. Le reazioni principali che possono avvenire all'anodo per elettrolisi di una soluzione di solfito, sono le seguenti:

⁽¹⁾ F. W. Küster e E. Heberlein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 53; F. W. Küster, ibid. 44, 431.

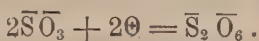
⁽²⁾ Brochet e Ranson, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 509 e 531.

⁽³⁾ F. Foerster e A. Friessner, Berichte d. D. chem. Ges. 35, II, 2515, 1902; A. Friessner, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 265.

I. Ossidazione del solfito a solfato per azione depolarizzante degli $\overline{\text{S}}\overline{\text{O}}_3$ -ioni sulla scarica degli OH^- :



II. Formazione di ditionato per scarica parziale degli $\overline{\text{S}}\overline{\text{O}}_3$ -ioni e loro polimerizzazione:



Questa formazione di ditionato che, come fanno osservare Foerster e Friessner, è analoga alla formazione del persolfato, è legata ad un potenziale anodico più elevato; con anodi a perossido di piombo si può avere un rendimento in ditionato superiore al 50 %. Secondo le ricerche di Friessner poi sul comportamento nell'elettrolisi di soluzioni di bisolfito sodico senza diaframma, oltre al solfato che si forma all'anodo, si ha anche formazione catodica di idrosolfito e di iposolfito. Per quanto riguarda il comportamento anodico di soluzioni di iposolfito nell'elettrolisi, risulta dalle ricerche di F. Faktor ⁽¹⁾, di P. Pierron ⁽²⁾ e da quelle specialmente estesissime di C. I. Thatcher ⁽³⁾ che il prodotto principale di trasformazione anodica dell'iposolfito è il tetrationato:



Se altre trasformazioni avvengono, come deposito di zolfo, formazione di solfato, di solfito, ecc., esse sono tutte dovute a processi secondari che avvengono soltanto in soluzione acida o in soluzione notevolmente alcalina.

Per le nostre esperienze che furono eseguite seguendo il concetto fondamentale già esposto precedentemente, adoperammo sempre una soluzione di solfuro sodico ed una di solfito preparate secondo i soliti metodi: per la soluzione di solfuro si saturò con idrogeno solforato un determinato volume di soluzione di soda al 40 %, si aggiunsero 2 volumi d'acqua e poi un altro volume di soluzione di soda; per la soluzione di solfito si saturarono dapprima 500 gr. di carbonato sodico cristallizzato con anidride solforosa e si aggiunsero poi altri 500 gr. di carbonato facendo bollire la soluzione. In tal modo la soluzione di solfuro che contiene sempre un po' di polisolfuro risultò contenente circa il 32 % di Na_2S , quella di solfito titolata con iodio risultò al 20 % di Na_2SO_3 . Ambedue reagiscono alcaline sia per idrolisi, sia per lieve eccesso di alcali aggiunti; nè l'una, nè l'altra contenevano iposolfito non solo, ma anche mescolate e fatte bollire non davano luogo a formazione di iposolfito. La cella elettrolitica era costituita da un bicchiere della capacità di

⁽¹⁾ F. Faktor, Jahrb. d. Elektrochem. IX, 177.

⁽²⁾ P. Pierron, Bull. Soc. chim. Paris, 21, 477, 1899.

⁽³⁾ C. I. Thatcher, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 041.

circa $\frac{1}{2}$ litro chiuso da un tappo di sughero: un diaframma poroso Puckall della capacità di ca. 100 cc. sostenuto da un trepiedi di vetro costituiva lo spazio catodico e conteneva la soluzione di solfuro, il diaframma era chiuso pure da un tappo di sughero a debole tenuta per impedire spruzzi dei liquidi e conseguente mescolamento: attraverso due fori corrispondenti praticati nel tappo del bicchiere e nel tappo del diaframma passava il catodo; nello spazio anodico pure attraverso fori praticati nel tappo del bicchiere penetravano l'anodo, un termometro ed un tubo aduttore di gas per il quale si faceva gorgogliare nel liquido anodico una lenta corrente di idrogeno: questa aveva il doppio scopo di tener rimescolato il liquido e di mantenere un'atmosfera riducente in tutta la cella; nello spazio anodico si poneva la soluzione di solfito che si aveva cura di mantenere sempre leggermente alcalina. Se non si ha questa precauzione succede che non ostante la migrazione degli OH' dal catodo e non ostante l'idrolisi del solfito, la soluzione anodica diventa acida principalmente per l'ossidazione degli SO_3'' e la scarica degli SO_4'' e notoriamente in soluzione acida l'iposolfito si decompone con deposito di zolfo; non si ha invece decomposizione alcuna in soluzione alcalina. Con la cella erano inseriti nel circuito di 10 a 30 Volt secondo i casi, un opportuno Voltmetro a rame ed un Volt-Amperometro Weston. Gli elettrodi adoperati furono sempre di platino liscio e la loro superficie di 12 cmq.

Eseguimmo dapprima diverse elettrolisi ed esperienze preliminari per orientarci sull'andamento generale delle cose e sui metodi analitici da seguire nell'esame del liquido anodico. Intanto nelle prime elettrolisi eseguite con intensità di due Ampères e a temperature varianti durante l'elettrolisi stessa da 30° a 45° , si notarono subito i fatti seguenti:

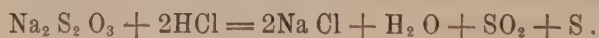
1) All'anodo non si ha che un debolissimo sviluppo d'ossigeno corrispondentemente alla prevedibile e preveduta ossidazione del solfito:

2) dopo anche 10 ore di elettrolisi non si riscontrano nel liquido anodico tracce di solfuro (reazione col nitroprussiato sodico) ed il liquido stesso rimane perfettamente limpido purchè sia fin dal principio nettamente alcalino;

3) dopo qualche ora di elettrolisi, le reazioni caratteristiche dell'iposolfito ne dimostrano la presenza nel liquido anodico in abbondante quantità.

Quali reazioni caratteristiche dell'iposolfito adottammo le seguenti che diedero tutte risultato positivo:

1) La soluzione anodica acidificata con acido cloridrico fino a scomposizione di tutto il solfito presente, diventa gialla e dà dopo qualche istante a freddo e più rapidamente a caldo un abbondante precipitato di zolfo:



Questa reazione ha valore soltanto nel caso di assenza di solfuro e polisolfuro, e questa veniva ogni volta accuratamente constatata e nel caso ancora di

assenza di acidi tionici superiori ed in modo speciale del trit ionico, ma di ciò vedremo tra breve.

2) La soluzione acidificata con acido acetico e trattata con soluzione di solfato di rame, dà dopo un certo tempo a freddo un abbondante precipitato giallo che per riscaldamento diventa bruno: questo precipitato raccolto su filtro e poi scaldato in capsulina di porcellana va gradatamente imbrunendo fino ad assumere un colore azzurro-nero con sviluppo di SO_2 ; riscaldando più fortemente si può vedere lo zolfo che abbrucia con fiamma azzurrognola. Il composto è un iposolfito doppio di rame e di sodio ⁽¹⁾.

3) La soluzione neutralizzata con HCl diluito e trattata con soluzione di cloruro ferrico, dà una colorazione bruno-violacea non persistente dovuta forse ⁽²⁾ ad iposolfito di ferro.

4) Trattando una soluzione di nitrato di bismuto con alcune gocce del liquido anodico previamente neutralizzato, aggiungendo poi 10-15 cc. d'alcool (e acqua sufficiente perchè non si abbia intorbidamento) ed infine alcune gocce di soluzione di cloruro potassico, si ha dopo un certo tempo la separazione di cristalli gialli aghiformi dovuti a iposolfito doppio di bismuto e potassio ⁽³⁾.

Il problema più grave era quello di determinare quantitativamente l'iposolfito in presenza di solfato, di solfito, eventualmente di solfuro e di sali di acidi tionici: nelle prime elettrolisi non essendoci curati degli inconvenienti dovuti alla possibile formazione di questi ultimi, avevamo adottato come metodo di analisi il seguente consigliato nel caso di contemporanea presenza di solfuri, solfiti, iposolfiti, solfati ⁽⁴⁾.

Nel liquido da analizzare veniva prima constatata la completa assenza di solfuri per mezzo del nitroprussiato sodico, e qualora tracce di solfuri si fossero trovate (il che non avvenne che in uno o due casi), il liquido stesso veniva agitato con carbonato di cadmio ripetutamente fino a che il carbonato stesso rimaneva perfettamente bianco, si filtrava il solfuro di cadmio formatosi ed il carbonato rimasto in eccesso ed il filtrato veniva portato a volume. Un'aliquota veniva trattata con acido cloridrico all'ebollizione in corrente di anidride carbonica previa aggiunta di bicarbonato sodico fino a che non si aveva più odore di SO_2 ; si scomponevano così solfito e iposolfito presenti con deposito di zolfo; si filtrava e si determinava il *solfato* sotto forma di solfato di bario. Un'altra aliquota veniva completamente ossidata con acqua di bromo fino a colorazione gialla persistente; in tal modo il solfito e l'iposolfito vengono ossidati a solfato e determinando nel liquido risultante tutto il solfato

⁽¹⁾ A. Friessner, loc. cit. p. 283; Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie, I, p. 301 (Deuticke, Leipzig und Wien, 1899).

⁽²⁾ Treadwell, loc. cit.

⁽³⁾ Treadwell, loc. cit.

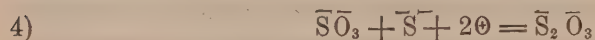
⁽⁴⁾ Classen, Ausgewählte Meth. d. analyt. Chem. II, p. 266 (Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1903).

presente sotto forma di Ba SO_4 si ottiene lo *zolfo totale*. In un'altra aliquota infine neutralizzata con acido acetico si titolavano con soluzione di iodio il *solfito* e l'*iposolfito insieme*.

I calcoli di quest'analisi sono possibili se non ci sono altre sostanze presenti che possano intralciarli in qualche modo, come potevano essere nel nostro caso sali di acidi tionici. E ci accorgemmo subito dai risultati inammissibili delle analisi che qualche cosa di simile ci doveva essere. Infatti la possibilità elettrochimica di formazione di composti tionici nelle nostre elettrolisi si doveva ammettere per le seguenti reazioni possibili:

- 1) $2\bar{\text{S}} \bar{\text{O}}_3' + 2\Theta = \bar{\text{S}}_2 \bar{\text{O}}_6$ (acido ditionico)
- 2) $2\bar{\text{S}}_2 \bar{\text{O}}_3' + 2\Theta = \bar{\text{S}}_4 \bar{\text{O}}_6$ (acido tetratationico)
- 3) $\bar{\text{S}}_2 \bar{\text{O}}_6 + \bar{\text{S}}^- + 2\Theta = \bar{\text{S}}_3 \bar{\text{O}}_6$ (acido tritotionico)

delle quali evidentemente la 2) e la 3) sono subordinate alla formazione già accertata di iposolfito secondo la reazione:



data poi la reazione 2) si potrebbe anche pensare alla seguente:



Una prova fatta per l'acido ditionico ci convinse che in realtà un po' di ditionato si formava nel liquido anodico corrispondentemente ai risultati di Friessner già citati; restava poi ancora la possibilità di formazione degli altri composti e non si poteva più quindi prestar fede ai risultati ottenuti col metodo d'analisi già esposto ⁽¹⁾. Pensammo allora di ricorrere ad un altro metodo suggeritoci dalla solita equazione di scomposizione dell'iposolfito per mezzo degli acidi:



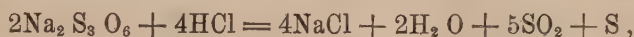
e precisamente pensammo di scomporre un'aliquota del liquido anodico con HCl a caldo in corrente di CO_2 : lo zolfo, la cui possibile ossidazione è impedita dall'atmosfera di CO_2 , si raccoglie in seguito all'ebollizione sotto forma facilmente filtrabile; lo si raccoglie su filtro pesato, lo si lava rapidamente con acqua (l'alcool non serve bene), si asciuga in stufa ad acqua e si ripesa

(¹) La prova per il ditionato (che del resto vale anche per gli altri composti tionici) venne fatta nel modo seguente: 50 cc. del liquido anodico vennero ossidati con acqua ossigenata concentrata e in soluzione alcalina, in tal modo si ossidano solfito ed iposolfito ma non l'eventuale ditionato che, come risulta anche dalle ricerche stesse di Friessner, è assai difficilmente ossidabile: la soluzione venne portata a secco a bagno-maria ed il residuo seccato in stufa a 120° fino a costanza di peso. Arroventato poi in capsula di platino, sviluppò anidride solforosa $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_6 = \text{Na}_2 \text{SO}_4 + \text{SO}_2$.

il filtro. Prima naturalmente di adottare il metodo per il nostro scopo eseguiamo alcune prove su soluzioni di iposolfito titolate con iodio: una prima prova eseguita lavando lo zolfo filtrato con alcool e nella quale si prevede subito un po' di perdita perchè il liquido filtrava torbido, diede i seguenti risultati:

$$\begin{array}{ll} \text{zolfo trovato} = 12,1 \% & \text{zolfo calcolato} = 12,9 \% \\ & \text{per } \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2 \text{O}. \end{array}$$

In una seconda prova eseguita lavando con acqua si trovò il 12,35 % quindi circa il 0,5 % in meno del teorico: per il nostro scopo speciale il metodo d'analisi si poteva quindi considerare soddisfacente e l'adottammo senz'altro. L'unico dubbio che poteva sorgere era che lo zolfo precipitato nell'analisi del nostro liquido anodico non fosse tutto dovuto ad iposolfito, ma fosse in parte dovuto a composti tionici, come per es. a tritionato:



ma di questo dubbio tratteremo più avanti; a solfuri e polisolfuri non poteva naturalmente lo zolfo essere dovuto, perchè questi composti o non erano presenti, o si eliminavano per trattamento con carbonato di cadmio.

Eseguite tutte queste necessarie prove preliminari, iniziammo lo studio sistematico della formazione elettrolitica dell'iposolfito, studio che stiamo tuttora continuando. Diamo qui i risultati delle nostre elettrolisi:

Elettrolisi I^a (con diaframma).

Intensità di corrente.	I	4 Amp.
Densità anodica di corrente	D _A	<u>33,3 Amp.</u>
		1 dmq.
Temperatura	T	60-70°
Tensione agli elettroidi.	V	10 Volt. ca.
Durata		ore 5
Rame deposto nel Voltmetro		gr. 22,6
Ampère — ora		19
Iposolfito trovato (Na ₂ S ₂ O ₃)		gr. 6,948
Iposolfito teorico (gr. 2,95 per Amp. ora).		gr. 56,05
Rendimento		12,4 %

Elettrolisi II^a (con diaframma).

Intensità di corrente.	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente	D _A	<u>16.6 Amp.</u>
		1 dmq.

Temperatura	T	25°
Tensione agli elettrodi	V	6,4 — 6 Volt.
Durata		ore 10
Rame deposto		gr. 22,40
Ampère — ora		18,9
Iposolfito trovato		gr. 7,414
Iposolfito teorico		gr. 55,755
Rendimento		13,3 %

Elettrolisi III^a (con diaframma).

Intensità di corrente	I	4-3,5 Amp.
Densità anodica di corrente	D _A	33,3-29,2 Amp.
		1 dmq.
Temperatura	T	25°
Tensione agli elettrodi	V	9-7,8 Volt.
Durata		ore 4
Rame deposto		gr. 17,67
Ampère — ora		14,92
Iposolfito trovato		gr. 5,77
Iposolfito teorico		gr. 44,01
Rendimento		13,1 %

Elettrolisi IV^a (con diaframma).

Intensità di corrente	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente	D _A	16,6 Amp.
		1 dmq.
Temperatura	T	10°
Tensione agli elettrodi	V	7,5-7,8 Volt.
Durata		ore 8
Rame deposto		gr. 18,74
Ampère — ora		15,81
Iposolfito trovato		gr. 4,2
Iposolfito teorico		gr. 46,64
Rendimento		9 %

N. B. In causa della bassa temperatura si dovettero, per quest'elettrolisi, adoperare soluzioni più diluite per impedirne la cristallizzazione.

Elettrolisi V^a (senza diaframma).

Per la determinazione dell'iposolfito un'aliquota del liquido elettrolizzato fu trattata ripetutamente con carbonato di cadmio, fino ad eliminazione di

tutto il solfuro (reazione col nitroprussiato), poi si determinò lo zolfo nel filtrato nel solito modo.

Intensità di corrente	I	2 Amp.
Densità anodica di corrente	D _A	16,6 Amp.
		1 dmq.
Temperatura	T	20°
Tensione agli elettrodi	V	6-7 Volt.
Durata		ore 8
Rame deposto		gr. 18,5
Ampère — ora		15,61
Iposolfito trovato		gr. 7,654
Iposolfito teorico		gr. 46,05
Rendimento		16,6 %

Elettrolisi VI^a (senza diaframma).

Condizioni analoghe alle precedenti.

Rame deposto	gr. 17,77
Ampère — ora	15
Iposolfito trovato	gr. 7,051
Iposolfito teorico	gr. 44,25
Rendimento	15,9 %

Dato che sia tutto iposolfito quello che si forma, o per meglio dire dato che lo zolfo che si precipita nell'analisi sia tutto dovuto ad iposolfito, i risultati delle nostre elettrolisi si lasciano brevemente così riassumere:

1) Non ostante la forte ossidazione anodica, la velocità della reazione $\overline{S}\overline{O}_3 + \overline{S}^- + 2\Theta = \overline{S}_2\overline{O}_3$ è tale da permettere la formazione di iposolfito in notevole quantità.

2) La densità anodica di corrente non sembra avere una grande influenza sul rendimento, l'elevarsi o l'abbassarsi troppo della temperatura sembrano diminuirlo (¹); il migliore rendimento fu ottenuto a 25° (con diaframma).

3) L'elettrolisi senza diaframma sembra, dal punto di vista del rendimento, essere più proficua di quella con diaframma.

Stiamo ora attendendo allo studio più particolareggiato della nostra reazione elettrolitica e dei diversi fattori che la possono influenzare: renderemo conto dei risultati in una prossima Nota; intanto riportiamo alcune altre espe-

(¹) Nell'elettrolisi a temperatura più bassa (10°) bisogna tener conto che le soluzioni vennero diluite, e questa diminuzione di concentrazione può influenzare il rendimento per conto suo.

rienze che si resero necessarie a complemento delle nostre ricerche. Per avere dei dati di immediato confronto tra quella che chiameremo velocità di formazione elettrochimica e la velocità di formazione chimica dell'iposolfito, eseguiamo due prove a temperature diverse lasciando per diverse ore a contatto in recipienti chiusi una quantità pesata di fiori di zolfo depurato e lavato con soluzione di solfito sodico e determinando poi l'iposolfito formatosi sia col nostro solito metodo, sia raccogliendo e ripesando lo zolfo rimasto in eccesso: entro i limiti degli errori d'osservazione si trovarono risultati coincidenti:

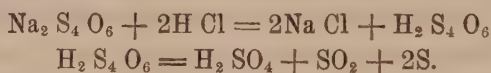
I prova: gr. 0,988 di zolfo vennero lasciati per 24 ore a contatto con 50 cc. di soluzione di solfito sodico al 16 % agitando frequentemente alla *temperatura ambiente* (ca. 30°). Si formarono gr. 0,564 di iposolfito.

II prova: gr. 0,990 di zolfo con 50 cc. della stessa soluzione di solfito alla *temperatura di 50°* per 8 ore. Si formarono gr. 1,012 di iposolfito.

La velocità di formazione chimica è quindi molto inferiore a quella elettrochimica nei limiti di temperatura osservati.

Restava ora da risolvere la questione della possibile presenza di sali di acidi tionici oltre all'iposolfito nel liquido anodico e soprattutto la questione se lo zolfo che si precipitava a scopo analitico fosse tutto dovuto ad iposolfito; qualora ciò non fosse stato i nostri calcoli di rendimento venivano naturalmente ad essere affetti da errore.

Constatata già la presenza dell'iposolfito e del ditionato, i dubbî più forti potevano essere per il tri- ed il tetratationato (vedi le equazioni a pag. 439), sali tutti e due che trattati poi con acido cloridrico danno deposito di zolfo, il tritinationato con facilità per reazione diretta, come già abbiamo accennato, il tetratationato probabilmente per azione indiretta:



Ma forse anche direttamente, perchè è noto che le soluzioni di tetratationati si scompongono anche in soluzione neutra concentrata con deposito di zolfo ed in soluzione diluita si scompongono pure rapidamente quando essa sia acida o alcalina.

Ora pur non potendo escludere affatto la presenza del tetratationato nei nostri casi, certo essa pare assai poco probabile se si pensa che le nostre soluzioni anodiche fortemente alcaline, anche lasciate a sè per parecchi giorni, non accennavano minimamente ad intorbidarsi per deposito di zolfo; di più, date le speciali condizioni dell'elettroliti (¹), non potrebbe essere che assai piccola la quantità di tetratationato formabile.

Ci occuperemo in ogni modo accuratamente della questione.

(¹) Evidentemente essendo la formazione del tetratationato dovuta se mai ad ossidazione anodica dell'iposolfito, bisogna ricordare che nel nostro caso quest'ossidazione non può essere mai tanto notevole data l'azione depolarizzante del solfito presente.

Possiamo invece escludere assolutamente la presenza del tritionato, e questo in base ai fatti seguenti. Prima di tutto il tritionato sodico è un composto assai instabile in soluzione e che pare non acquisti una certa stabilità se non quando è cristallizzato ⁽¹⁾, in secondo luogo poi, e questo lo sperimentammo noi, non si forma tritionato quando si elettrolizzano soluzioni di ditionato e solfuro separate da diaframma. Per fare quest'esperienza ci preparammo del ditionato di bario secondo il metodo di Welther e Gay-Lussac, facendo gorgogliare anidride solforosa in una sospensione di biossido di manganese in acqua; la soluzione filtrata venne trattata con soluzione di idrato di bario fino a reazione alcalina e rifiltrata fu fatta cristallizzare ripetutamente. Del composto ottenuto si determinò la perdita di peso per arroventamento e si trovò una corrispondenza sufficiente per il nostro scopo (circa l'1 % in meno) con la perdita che avrebbe subito il sale $Ba_2 S_2 O_6 \cdot 2H_2 O$. La soluzione di una quantità pesata di questo sale fu trattata con l'equivalente quantità di solfato sodico e si ottenne così una soluzione di ditionato sodico ca. al 5 % che fu adoperata nella solita cella elettrolitica come liquido anodico; come liquido catodico nel diaframma si adoperò la solita soluzione di solfuro. Si eseguirono due elettrolisi alla temperatura di 25°, con intensità di 2 Amp., continuandole per 8 ore e mantenendo sempre alcalino il liquido anodico: si osservò all'anodo un abbondante precipitato di zolfo e dopo l'elettrolisi si notò, a differenza dei casi precedenti, nel liquido anodico filtrato una notevole reazione di solfuro; separato questo, per trattamento con carbonato di cadmio e fatta bollire la soluzione filtrata, con acido cloridrico non si ebbe neanche intorbidamento, segno questo evidente della mancanza di iposolfito e di tritionato.

Stiamo ora continuando le nostre esperienze e speriamo di poter render conto in una seconda Nota assai prossima dei risultati ottenuti.

Fisiologia. — *Ricerche sulla respirazione dei pesci.* Nota del dott. G. VAN RYNBERK ⁽²⁾, presentata dal Socio L. LUCIANI.

IL MECCANISMO RESPIRATORIO.

Pochissimo, in complesso, si conosce della respirazione dei pesci. Gli antichi autori, anatomici e fisiologi, si limitarono alla descrizione morfologica degli organi periferici che concorrono ad essa e diedero poche e succinte osservazioni sul meccanismo della aspirazione e dell'espulsione dell'acqua dalla cavità orale e branchiale, e sul ritmo respiratorio. A queste notizie ben poco aggiunsero gli autori posteriori. Nulla o quasi si sa ancora

⁽¹⁾ Graham Otto, Lehrbuch d. Chemie, II, I, p. 754 (1878).

⁽²⁾ Dall'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma. Lavoro eseguito nell'estate 1905, nella sezione di fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli.

oggi dell'innervazione centrale dell'apparecchio respiratorio e poco più del chimismo degli scambi gazzosi dei pesci, come degli animali acquatici in genere. Darò qui un breve cenno della non molto estesa letteratura speciale relativa ad esso.

Comincio col ricordare l'opera d'un vecchio zoologo francese, Duverney. Questi nel 1701, in una *Memoria sulla circolazione e respirazione dei pesci*, diede una descrizione minuziosa ed assai esatta della struttura dell'apparecchio branchiale e sua circolazione sanguigna, nonchè delle comunicazioni tra questa e il grande circolo. Enumerò poi gli organi che entrano in funzione nel meccanismo respiratorio: la bocca, le labbra, il faringe, gli opercoli, gli archi branchiali ecc., e determinò i loro attributi. Per quel che riguarda l'insieme del meccanismo respiratorio, distinse due momenti principali. In un primo, tutte le parti dell'apparecchio, la bocca, il faringe, l'arcata palatina, gli opercoli, le membrane e gli archi branchiali, si allargano e si dilatano: l'acqua entra per la bocca e ciò costituisce l'inspirazione. In un secondo momento tutte le parti enumerate ora, si avvicinano e si contraggono: l'acqua premuta da ogni dove, esce per le fessure branchiali: l'expiratione. A questa lucida esposizione, che vale però per i soli pesci ossei, poco o nulla si può aggiungere. Duméril (1807), in una *Memoria sul meccanismo respiratorio dei pesci*, completa la descrizione precedente per quel che riguarda i ciclostomi ed i selacei. Nelle lamprede la inspirazione e l'expiratione hanno luogo per gli sfiatatoi, Nelle raie invece la sola inspirazione ha luogo per questi. L'expiratione non si effettua per essi ma per le fessure branchiali, che come è noto, si trovano sotto al corpo.

Flourens (1830) ha cercato di dimostrare quanta importanza abbia l'acqua come fattore fisico nel meccanismo respiratorio dei pesci. Egli affronta l'antico problema perchè i pesci, che nell'acqua non respirano che l'aria, portati nell'aria muoiono per asfissia e lo risolve prontamente dimostrando che l'acqua ha l'ufficio di tener dilatate e distese le branchie, mentre queste all'aria s'afflosciano e si addossano l'una all'altra. Nell'acqua il pesce dispone dunque di poca aria e di una enorme superficie respiratoria, nell'aria invece di molta aria e di una superficie infinitamente minore. Flourens cerca poi di dimostrare col calcolo che per questo solo motivo, i pesci ci perdono a passar dall'acqua nell'aria. Infatti, quando ad un pesce estratto dall'acqua si tengono distese e separate le branchie, esso vive di più d'un altro cui non si faccia questa distensione. Perchè poi un pesce colle branchie così distese, non viva indefinitamente non dice. Poco tempo dopo, quasi contemporaneamente, Alessandrini (1835) e Duvernoy (1839) scoprirono nell'esistenza di speciali muscoli anche un fattore fisiologico della distensione e chiusura delle branchie, oltre a quello fisico per l'azione dell'acqua, indicato da Flourens. La membranella ove giacciono questi muscoli venne chiamata dal Duvernoy « diaframma branchiale ». In una successiva *Me-*

moria (1859) *sul meccanismo della respirazione dei pesci*, Duvernoy dà poi minutamente conto dell'importante ufficio di quel diaframma branchiale, sul quale non posso qui insistere. Invece voglio riportare un brano descrittivo dello stesso autore sul meccanismo generale della respirazione dei pesci: « L'acqua che va alle branchie penetra prima nella cavità orale, la cui apertura si apre a questo scopo mentre la sua capacità aumenta. L'acqua che vi si precipita trova, nel momento che la bocca si chiude in avanti ed il faringe indietro e mentre le pareti mobili della cavità orale si contraggono, cinque uscite per ogni lato: sono le aperture che conducono nella cavità branchiale comune. In questo secondo istante dunque, l'acqua inghiottita vi penetra, cacciando avanti a sè l'acqua che vi era entrata prima, e la quale fuoriesce immediatamente dall'uscita esterna che l'animale può a sua volontà aprire o chiudere; l'opercolo osseo o membranaceo. Vi sono dunque due movimenti, quello dell'introduzione dell'acqua nella cavità boccale per la dilatazione di questa. Poi segue il suo restringimento affinchè l'acqua, per una specie di deglutizione, passi nella cavità branchiale. Finalmente c'è il terzo atto: il diaframma branchiale si contrae e l'acqua viene spinta fuori della fessura branchiale ». È evidente che questa descrizione è fatta al tavolino, come l'espressione d'un ragionamento anatomico, ma non è basata sull'osservazione dell'apparecchio funzionante. Chiunque ha visto un pesce respirare tranquillamente si è potuto infatti convincere che l'apertura e la chiusura della bocca e delle fessure branchiali esterne sono non successive ma contemporanee. E nemmeno la frase letterariamente felice di « deglutizione deviata o laterale » colla quale Duvernoy sintetizza la sua descrizione, può salvar questa dalla critica d'esser ben poco corrispondente al vero e ben inferiore a quella, data più d'un secolo prima, dal suo quasi omonimo Duverney, riportata più sopra. Eppure essa è stata copiata dalla maggior parte degli autori successivi.

Ma andiamo innanzi. I contributi fino ad ora analizzati formano in fondo ben poca cosa e mettendo insieme tutto ciò che P. Bert (1870) nella sua *Fisiologia comparata della respirazione*, ha compilato, in base alle ricerche altrui e proprie, non si hanno ancora che cognizioni frammentarie e deficienti. Pur tuttavia l'opera di Bert è originale e innovatrice in molti punti, sicchè voglio dedicare ad essa una più minuta analisi. In due soli capitoli Bert parla dei pesci: in quello sul meccanismo respiratorio, ed in quello sul numero dei movimenti respiratorii, nelle diverse specie animali. Nel primo di questi punti del suo libro, Bert intraprende a dimostrare falsa la descrizione di Duvernoy, e nel far ciò introduce nello studio della respirazione dei pesci ossei un'innovazione feconda di risultati: vi applica cioè il metodo grafico. Introduce nella fessura branchiale esterna un palloncino di gomma, un altro nel faringe, e talora un terzo nella bocca. I palloncini mediante tubi, sono in comunicazione con dei piccoli tamburi di Marey, le

cui aste scriventi segnano i movimenti dei rispettivi organi ove sono stati introdotti i palloncini. Egli ottiene così tre curve dei movimenti respiratorii, dalle quali è facile rilevare che la contrazione, la chiusura, il restringimento della bocca, del faringe e dell'opercolo, nella sistole respiratoria, nell'espiazione insomma, sono non successivi, ma contemporanei. Parimenti non successivi, ma contemporanei, sono il rilasciamento, la dilatazione, l'apertura dei tre organi detti, nella diastole respiratoria, nell'inspirazione insomma.

In base a queste curve Bert fa le seguenti considerazioni. Innanzi tutto, egli dice, è evidente che esistono due soli movimenti respiratorii. Nel primo momento tutto l'apparecchio si dilata e l'acqua lo riempie tutto, tanto la « cavità orale » che la « cavità branchiale », la distinzione tra queste due cavità è dunque artificiale da un punto di vista funzionale. Nel secondo momento tutto l'apparecchio si contrae e l'acqua ne è cacciata dappertutto. Pur tuttavia la maggior parte dell'acqua, nel primo momento entra dalla bocca, e nel secondo esce dalle fessure branchiali esterne. Ciò dipende dal fatto che il margine libero dell'opercolo branchiale non è formato dallo scheletro osseo, ma da una membrana fluttuante, la quale, quando l'opercolo si distacca dal corpo nella diastole respiratoria, fa da valvola ed impedisce all'acqua d'entrare per quella via. Il ginoco di questa membrana è ancora favorito dall'esistenza d'un muscolo speciale scoperto da Remak (1843). Una disposizione simile, una membrana che forma valvola, esiste anche all'entrata della bocca della maggior parte dei pesci ossei, come ha dimostrato Valenciennes (1849), e questa membrana chiude l'uscita dell'acqua dalla bocca nella sistole respiratoria. Un'altra considerazione di Bert riguarda la relativa durata dell'inspirazione e dell'espiazione, ed egli nota a proposito, che nei pesci, come nella maggior parte degli animali, la espiazione è più lunga dell'inspirazione.

Fin qui quel che riguarda i pesci ossei. Ora passiamo a quelli cartilaginei. Qui la messe di notizie è assai meno copiosa. Bert si limita a discutere sulla via tenuta dall'acqua nella rivoluzione respiratoria, e trova che nei pescicani l'acqua entra dalla bocca e dagli sfiatatoi ed esce dalle fessure branchiali. Nelle raie invece entra soltanto dagli sfiatatoi, mentre la bocca non prende parte alla respirazione. Tutta l'acqua inspirata esce poi dalle fessure branchiali,

Nel capitolo che tratta del numero dei movimenti respiratorii nelle diverse specie animali, Bert dà una serie di cifre dalle quali tira poche deduzioni. È però curioso di rilevare che già Bert ha visto che in genere gli animali di mole più grossa respirano più lentamente di quelli più piccoli; ma se egli qui rasenta l'intuizione della legge generale dei movimenti animali di recente formulata da Ducceschi (¹), non vi insiste, dichiarando incomprendibili certe enormi differenze di ritmo.

(¹) V. Ducceschi, *Una legge del movimento animale*, Zeitschrift für Allgemeine Physiologie (Verworn) Bd. II, 1903, S. 482-501.

Ho riassunto fedelmente le notizie date da Bert sulla respirazione dei pesci. Come si vede è poco. Nulla egli ci dice sull'innervazione, nulla sul chimismo, nulla sul determinismo intimo della respirazione. È vero che dopo di lui non si è fatto molto di più. Lasciando per ora in disparte il chimismo respiratorio, continuiamo l'analisi dei lavori sul meccanismo respiratorio comparsi dopo il 1870.

Gréhan e Picard (1873) sotto la direzione di A. Bernard, ritornarono sopra una antica asserzione di Provençal e Humboldt (v. in appresso). Questi avevano notato che quando si fanno soggiornare dei pesci nell'acqua privata d'aria, per ebullizione protratta, essi continuano a respirare per un tempo variamente lungo prima che sottentri l'asfissia. Da ciò G. e P. arguirono che i pesci dispongano normalmente d'una riserva d'O variamente grande e cercarono a dimostrarlo, esponendo gli stessi esemplari di ciprini, dopo breve intervallo ad un ripetuto soggiorno nell'acqua cui avevano sottratto i gaz coll'ebullizione sotto la pompa di mercurio. Videro in questi esperimenti che mentre la cessazione della respirazione la prima volta tardava molto, la seconda volta sopravveniva dopo pochi minuti. Inoltre osservarono che quando si fa passare una bolla d'O per l'acqua, senz'aria, ove si trova un pesce che ha cessato di respirare, questo riprende dopo 1' o 2'.

Lo stesso avviene quando l'animale viene rimesso nell'acqua aerata. A questo riguardo è notevole, che è necessario che la punta del muso venga a contatto del liquido, chè se si immergono gli animali con tutto il corpo nell'acqua fuorchè col muso, non riprendono. Da questi fatti gli autori concludono che i movimenti respiratorii nei pesci avvengono per l'azione di stimoli periferici. Per quanto questa conclusione sia teoricamente importante, gli autori non sembrano aver continuato in questo ordine di ricerche. Il merito di ciò spetta a Bethe, come dirò in appresso.

De Varigny (1892) ha continuato le osservazioni di Bert sul ritmo della respirazione dei pesci ed ha notato anche egli le notevoli differenze presentate da individui della stessa specie. Così il numero di respirazioni nella *Platessa vulgaris*, variò da 36-80 per minuto; nel *Gunellus vulgaris*, da 80-1400. Incomparabilmente più importanti furono le ricerche di Schönlein e Willem (1895), eseguite alla Stazione Zoologica di Napoli. Essi, nello studiare i principali fatti della circolazione sanguigna dei pesci, fecero anche accidentalmente alcune osservazioni e sperimenti relativi alla respirazione. Il punto di partenza delle loro ricerche fu un'osservazione fatta nell'applicare a delle torpedini la respirazione artificiale, necessaria per mantenere gli animali in vita, durante l'intervento operativo e durante il resto degli esperimenti eseguiti nell'aria. Questa respirazione artificiale si effettuava introducendo nella cavità orale, attraverso gli sfintatoi, due tubi di vetro dai quali si irrorano le branchie con una corrente di acqua di mare. Ora Sch. e W. osservarono che il numero delle respirazioni è in rapporto di-

retto colla quantità d'acqua affluente: quanto più veloce era la corrente, tanto più rapidi erano i movimenti respiratorii. Sch. e W. pensarono allora di prendere dei tracciati del respiro e portarono a questo scopo uno dei tubi sopra descritti in rapporto con un tamburo del Marey, munito d'asta scrivente. In tal modo poterono rendere evidente che il ritmo respiratorio, nelle condizioni dello sperimento dipende realmente dalla quantità e dalla rapidità con cui l'acqua viene introdotta nella cavità orale. Notarono inoltre che quando si interrompe del tutto l'affluenza dell'acqua, i movimenti respiratorii cessano del tutto, bruscamente. Un altro fatto interessante è che le curve del respiro e del polso arterioso, scritte contemporaneamente, diedero a conoscere, che il ritmo cardiaco segue fedelmente le vicende del ritmo respiratorio: diventa più rapido quando diventa più rapido questo, si rallenta quando si rallenta, si arresta perfino del tutto, quando, nello sperimento ora descritto, si arresta la respirazione. Esiste dunque una notevole correlazione tra circolazione e respiro. Anche Schönlein e Willem videro che quando si pone un pesce in un recipiente contenente acqua privata d'aria per lunga ebullizione, l'animale continua pacificamente a respirare per un tempo variamente lungo. Sch. e W. protrassero questo sperimento fino a 20', ma sebbene a loro non sia sfuggita la importanza teorica del fatto, non hanno continuato le loro ricerche in questa direzione. Pur tuttavia in base a queste ed analoghe osservazioni conclusero che la respirazione dei pesci viene determinata da stimoli periferici, nel senso che alla fine d'ogni inspirazione si fanno valere impulsi atti a provocare una espirazione e viceversa.

Poco dopo Schönlein e Willem, il norvegese Jorgen Thesen (1896), anch'egli in occasione d'una ricerca sulla biologia del cuore, fece pregevoli osservazioni sulla respirazione dei pesci. Vide pur egli che respirazione e polso cardiaco sono della medesima frequenza: vi è un movimento respiratorio in ogni pausa cardiaca. Gli stimoli dolorifici modificano il ritmo respiratorio, non quello cardiaco. Thesen fu anche il primo, per quel che io sappia, ad istituire qualche abbozzo di sperimento farmacologico sulla respirazione, e vide che l'atropina, in piccole dosi, in un primo tempo fa rallentare il cuore ed il respiro. Più tardi la respirazione si riaccelera.

Couvreur (1897, 1902) è ritornato alle osservazioni semplici sul meccanismo respiratorio. Studiò i ciclostomi e le torpedini, servendosi di sospensioni di polveri minutissime onde poter controllare la via seguita dall'acqua nell'inspirazione e nell'espirazione. Nelle torpedini (*Torpedo marmorata*) poté in tal modo stabilire che l'ingresso dell'acqua si effettua, nella condizione di riposo, esclusivamente per gli sfiatatoi; quando gli animali nuotano, anche per la bocca. L'acqua esce poi in qualunque condizione, dagli orifizi branchiali.

Finalmente arrivo a Bethe (1903). Questi nel capitolo dei movimenti ritmici della sua *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems* ha comunicato una serie di sperimenti originali, non pubblicati prima sepa-

ratamente, fatti nella Stazione Zoologica di Napoli sugli Scilli. Le ricerche di Bethe portano sul determinismo intimo della respirazione, sull'innervazione respiratoria e sui riflessi respiratorii.

Partendo dallo sperimento di Schönlein e Willem, Bethe trovò anch'egli che gli Scilli continuano per 30 e 40 minuti a respirare tranquillamente nell'acqua priva d'aria: poi le respirazioni diventano di più in più deboli e lente, per cessar in fine del tutto. Quasi gli stessi fatti si osservano nello stesso ordine quando si fanno respirare gli animali nell'acqua contenente CO^2 in eccesso. Da questi e da analoghi sperimenti, Bethe conclude che i pesci non presentano apnea in un eccesso d'O., nè dispnea in un eccesso di CO^2 . Da questi fatti egli arguisce che il determinismo intimo della respirazione non può consistere in una eccitazione chimica degli ordegni nervosi centrali. Ma nemmeno si può trattare secondo Bethe d'una specie di autoregolazione nel senso di Schönlein e Willem, autoregolazione nella quale ogni espirazione fornisce impulsi centripeti che provocano in via riflessa una ispirazione, e così di seguito. Quale è dunque il determinismo dei movimenti respiratori? Per Bethe questo consta nella stimolazione costante, continua, esercitata sulla mucosa della cavità orale e branchiale dal contatto dell'acqua. Il determinismo dei movimenti ritmici respiratorii consisterebbe dunque in una stimolazione periferica continua. In appoggio a questa tesi che abbiamo visto esser già stata emessa da Gréhan e Picard nel 1873, Bethe cita uno sperimento veramente interessantissimo: quando durante la respirazione artificiale si sostituisce all'acqua di mare pura, una soluzione di cocaina in acqua di mare al $\frac{1}{4}\%$, dopo circa 15"-20" la respirazione cessa, e rimane interrotta ancora per alcuni minuti dopo che la soluzione di cocaina è stata di nuovo sostituita con acqua di mare pura. In questo periodo dunque, aboliti gli impulsi centripeti che normalmente pervengono dalla cavità orale, cessa la respirazione. Tuttavia, e ciò è ancora in appoggio alla tesi di Bethe, in quelle condizioni è possibile ottenere dei movimenti respiratorii mediante stimoli meccanici applicati sulla cute del corpo.

Questi fatti tendono tutti ad elevare la tesi emessa da Bethe alla dignità di ben fondata dottrina. Tuttavia vi è anche qualche fatto che sembrerebbe indicare che anche altri fattori, centrali, abbiano una grande importanza per la funzione respiratoria. Così Bethe comunica d'aver visto che colle variazioni di temperatura dell'acqua, varia anche il ritmo respiratorio; più si riscalda l'acqua (almeno fino a 20-25° C) più rapide si fanno le respirazioni. Però questa modificazione del ritmo non avviene immediatamente, ma con un certo ritardo, che Bethe stesso attribuisce a ciò che l'alterazione del ritmo dipende, non dall'azione della temperatura sulla periferia, ma sui centri nervosi, il che richiede un certo tempo.

Per l'innervazione respiratoria Bethe trovò che gli Scilli continuano a respirare regolarmente dopo il taglio dei vaghi. Dagli esperimenti di Bethe

risulterebbe che il vago innervi con fibre sensitive e motorie gli archi branchiali posteriori. Gli sfiatatoi ed il primo arco branchiale sono del tutto indipendenti dal vago e sono innervati dal facciale. Mentre gli archi branchiali medii probabilmente sono sotto la dipendenza in comune, del vago e del facciale, ma prevalentemente del primo. Tra i riflessi respiratorii Bethe nota che gli stimoli applicati sul corpo producono una inibizione espiratoria: gli stimoli prolungati danno una inibizione prolungata. Gli stimoli applicati sia sul corpo, sia sulle branchie, sul termine d'una espirazione, sono seguiti da una nuova espirazione. Gli stimoli applicati sulle branchie prima d'un espirazione provocano un espirazione più forte del solito.

Ho esaurito la storia delle ricerche sul meccanismo respiratorio; in una seconda Nota darò pochi cenni intorno a quelle sul chimismo.

BIBLIOGRAFIA`SUL MECCANISMO RESPIRATORIO DEI PESCI.

1. 1701. Duverney, *Mémoire su la circulation du sang des poissons qui ont des ouïes et sur leur respiration*. Mémoires de l'Académie Royale des Sciences à Paris, 1701, pag. 226.
2. 1785. Broussonet, *Mémoire pour servir à l'histoire de la respiration des poissons*. Mémoires de l'Académie Royale des Sciences à Paris, 1785, pag. 174.
3. 1807. C. Duméril, *Mémoire sur le mécanisme de la respiration des poissons*. Magasin encyclopédique, T. IV, pag. 45. Paris, 1807.
4. 1830. M. Flourens, *Expériences sur le mécanisme de la respiration des poissons*. Annales des Sciences naturelles (Audouin, Brogniart et Dumas), T. XX, pp. 1-25, 1830.
5. 1838. A. Alessandrini, *De piscium apparatu respirationis, cum speciatim orthogorisci*. Academiae tradita die 19 Nov. 1835. Bononiae, 1838.
6. 1839. Duvernoy, *Note sur le diaphragme branchial qui fait partie du mécanisme de la respiration des poissons*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. VIII, 1^{er} sem. 1839, n.° 22, séance du Lundi 3 Juin, pp. 867-871.
7. 1839. Duvernoy, *Du mécanisme de la respiration dans les poissons*. Annales des Sciences naturelles. Zoologie (Audouin et Milne Edwards), 2^e série, T. XII, pp. 65-91, 1839.
8. 1843. Remak, *Bemerkungen über die Aeusseren Athemmuskeln der Fische*. Archiv für Anatomie und Physiologie und für Wissenschaftliche Medecin (J. Müller), 1843. S. 190-197.
9. 1849. Valenciennes, Art. *Poissons* du *Dictionnaire classique d'histoire naturelle*. Paris, 1849, T. X.
10. 1870. P. Bert, *Leçons sur la physiologie comparée de la respiration, professées au Museum d'histoire naturelle*. Paris, 16, 1870.
11. 1873. N. Gréhant et Picard, *De l'asphyxie et de la cause des mouvements respiratoire chez les Poissons*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris. T. 76, 1^{er} sem. n.° 10, séance du Lundi 10 Mars, 1872. pp. 646-
12. 1892. H. de Varigny, *Sur le rythme respiratoire de quelques poissons*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris, 3^e série, T. IV (T. 44), Année 1892. Séance du 12 Nov., pp. 886-888.

13. 1895. K. Schönlein und W. Willem, *Beobachtungen über Blutkreislauf und Respiration bei einigen Fische*. Zeitschrift für Biologie (Voit) Bd. XXXII, 1895, S. 511-547.
14. 1895. Id. Id., *Observations sur la circulation du sang chez quelques poissons*. Bulletin scientifique de la France et de la Belgique (Giard), 4^a série, vol. 5, (T. XXVI) pp. 442-463, 1895.
15. 1896. Jorgen Thesen, *Étude sur la biologie du cœur des poissons osseux*. Archives de Zoologie expérimentale et générale (Delacaze-Duthiers), 3^e série, T. IV, 1896, pp. 101-131.
16. 1897. E. Couvreur, *Étude sur la respiration des poissons. Mécanisme respiratoire chez les cyclostomes*. Annales de la Société Linn. de Bordeaux (2), T. XLIV, 1897, pp. 105-109.
17. 1900. N. Bjeloussow, *Ueber die Respirationsbewegungen bei Fische*. Diss. Inaug. Charkow, 1900. (In lingua russa, inaccessibile).
18. 1902. E. Couvreur, *Sur le mécanisme respiratoire de la Torpille*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris. T. LIV, Année 1902, Séance du 15 Nov., pp. 252-253.
19. 1903. A. Bethe, *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems*. Leipzig, 8^o.

Zoologia. — *Della circolazione oscillante nella Phoronis psammophila*. Nota di PAOLO ENRIQUES, presentata dal Socio C. EMERY.

La circolazione sanguigna, per una curiosa suggestione del nome, noi siamo soliti immaginarcela in generale come un movimento del sangue a circolo, ossia in una direzione determinata lungo una linea chiusa. Ora, se ciò è giusto quando si tratta degli animali vertebrati, non sempre è giustificato dalla osservazione accurata, negli invertebrati. Già ho trattato della circolazione oscillante nei vasi delle Oloturie ⁽¹⁾ e della Ciona intestinalis ⁽²⁾; adesso riferisco qui un altro caso, diverso assai da quelli, ma che ad essi si riattacca nelle caratteristiche più importanti. È questo il caso della *Phoronis psammophila*.

Le indagini anatomiche del Cori ⁽³⁾ ci permettono di sopprimere qualsiasi descrizione della disposizione dei vasi sanguigni, rimandando alla sua monografia. Accenno soltanto all'esistenza di due vasi longitudinali, mediano e laterale (dei quali il laterale ha appendici cieche) di un vaso periesofageo, e dei vasi ciechi che si spingono nei tentacoli, partendo da questo anello. Il sangue è ricco di globuli rossi.

Dati funzionali non ne ho trovati affatto nella letteratura che si riferisce a questo animale.

⁽¹⁾ *Digestione, circolazione e assorbimento nelle Oloturie*. Archivio zoologico, vol. 1, 1902.

⁽²⁾ *Della circolazione sanguigna nei Tunicati*. Ibid., vol. 2, 1904.

⁽³⁾ *Untersuchungen über Anatomie und Histologie der Gattung Phoronis*. Zeitschr. wiss. Zool., 51 Bd., S. 480-568, 1890.

L'osservazione della circolazione non è difficile, per la ricchezza di globuli che si vedono spostarsi entro i vasi, e si può fare ponendo un individuo vivente sotto il microscopio.

Per toglierlo dal suo tubo, si spezza questo colle mani, e si tirano le due parti; così una porzione dell'animale ne esce; prendendo questa con molta delicatezza tra le dita, e tirando dall'altra parte il tubo ancora rimasto, si ottiene l'animale libero; occorre molta pratica per questa operazione, ma si finisce per farla senza maltrattare gli animali. È bene, ma non necessario, porre un piccolo coprioggetti sopra l'animale, immerso in una goccia di acqua di mare, perchè così si possono utilizzare nelle osservazioni anche obbiettivi assai forti (il 7 di Koristka). Anche togliendo un solo pezzetto del tubo, si constatano gli stessi fenomeni osservabili negli animali liberi.

Nei tentacoli, si vedono i globuli sanguigni spingersi fin verso l'apice, e poi tornare indietro, con movimento ritmico; se si staccano i tentacoli, anche uno solo di essi, le contrazioni ritmiche del vaso si osservano ancora. Nelle appendici cieche del grande vaso longitudinale, si osservano le stesse cose che nei tentacoli; la contrazione è tanto pronunziata, che esse diminuiscono moltissimo di lunghezza e di volume.

I due vasi longitudinali presentano aspetti e condizioni funzionali differenti. Il mediano è pieno di un plasma povero di corpuscoli, il laterale invece (quello a cui sono attaccate le appendici cieche) è stipato di globuli rossi, con quel poco di plasma che può esservi interposto, ma che deve essere certamente pochissimo, quasi come nel deposito corpuscolare di un sangue centrifugato. A prima vista si osserva, specialmente nella parte anteriore del corpo, un movimento di va e vieni del sangue, tanto in uno che nell'altro vaso, disordinato, talora nei due vasi nella stessa direzione contemporaneamente, in modo da accrescere la quantità di sangue che è in una delle parti estreme del corpo, tal altra volta, in senso opposto nei due vasi.

Il vaso laterale non si contrae, in nessuna parte del suo lungo percorso; in esso si vede spostare il sangue, senza che il suo diametro si modifichi più di quello che può esser dovuto ad una piccola estensione per aumento di pressione, e diminuzione per elasticità. Invece il vaso mediano si contrae ritmicamente, con lento ritmo, e presenta contrazioni peristaltiche che vanno generalmente verso l'avanti. Il sangue ricco di plasma, che in esso si trova, viene violentemente spinto in avanti durante ciascuna contrazione; appena questa è finita, esso torna indietro. In questa oscillazione del liquido però si nota che i corpuscoli sospesi rimangono trattenuti verso la parte anteriore del corpo; si osserva che la corrente di ritorno è più povera di globuli di quella di andata. Che cosa succede dei globuli che rimangono così verso la testa dell'animale? Talvolta si rimane anche qualche minuto in attesa della conseguenza di tale accumulo; ma prima o poi accade che nel vaso laterale si vede l'ammasso fitto di globuli muoversi lentamente, procedendo indietro;

oscilla un poco, torna in avanti, di nuovo indietro, ma in definitiva risulta evidentissimo un forte spostamento di corpuscoli verso la parte posteriore del corpo. Qualche volta il movimento in avanti è considerevole, ma esso è seguito da uno più forte indietro. Talora questo movimento indietro nel vaso laterale è accompagnato da uno nello stesso senso, in quello mediano; si vede un grosso gruppo di globuli rossi retrocedere, in mezzo al plasma che ne riempie prevalentemente il lume; ma queste retrocessioni sono seguite da alcune contrazioni peristaltiche più forti e frequenti, che ricacciano via nuovamente i globuli in avanti. Le retrocessioni suaccennate avvengono specialmente in seguito a contrazioni anche piccole, della parte anteriore del corpo.

In conclusione, abbiamo in questo sistema vasale una circolazione di globuli rossi, senza circolazione di plasma. È una strana circolazione, la quale io sono lieto di aver trovato, perchè realizza una condizione di cui avevo ammessa teoricamente la possibilità, quando, qualche anno or sono, studiavo la circolazione nelle Oloturie. La spinta del sangue in avanti, durante le contrazioni peristaltiche del vaso mediano, è molto più energica del reflusso, dovuto alla elasticità di tutto il sistema circolatorio; ora, accade che i corpuscoli sospesi in un liquido il quale entro un tubo si muova con movimenti alterni, oscillando senza spostarsi, sono sollecitati a muoversi generalmente verso quella parte, verso la quale il movimento del liquido è più violento. L'attrito è specialmente la causa di questo fenomeno. Anzi, si può immaginare che il ritorno del liquido indietro sia tanto lento, da non essere affatto capace di imprimere un movimento di ritorno ai corpuscoli sospesi. In questi movimenti dei corpi sospesi entrano in giuoco anche la forma dei corpuscoli, la loro densità rispetto al liquido, ecc.; ma qui nel caso nostro è inutile prendere in considerazione simili elementi, che hanno una influenza assai più piccola dell'altra condizione, l'attrito, insieme al quale agiscono resistenze un poco più complesse. È evidente che ogni resistenza al moto dei corpuscoli, anche se ha lo stesso valore per il moto nei due sensi opposti, deve facilitare il loro procedere verso quella parte, verso cui il movimento del liquido è più violento. Il sangue che viene spinto in avanti, passa in un insieme di vasi stretti e intrecciati alquanto, piegati, ramificati, sì che nel ritorno le difficoltà che esistono pel passaggio dei globuli, si fanno molto sentire, venendo essi trattieneuti. Essi si muovono invece, ancora nel verso dello spostamento più violento (tornando cioè indietro per il vaso laterale) quando l'accumulo in avanti ha troppo aumentato la pressione di tutto il sistema, tanto da poter vincere le resistenze che forse si incontrano specialmente nelle ultime parti, posteriori, del corpo dell'animale. Là infatti si trova tra il vaso laterale ed il mediano, una comunicazione assai stretta, molto più stretta dei due vasi in questione.

Quando la parte anteriore del corpo si contrae, ed un forte flusso retrogrado si produce nel vaso mediano, allora è facile osservare in esso qualche

contrazione peristaltica invertita. Sono questi però dei fenomeni più accidentali che altro, e non hanno punto il valore dell'inversione circolatoria che si osserva nei Tunicati.

Concludendo, nella *Phoronis psammophila* si ha una circolazione oscillante, nel senso che quello che circola entro il sistema vasale, si sposta oscillando, con forti reflussi contro senso. E circolano soltanto i globuli sanguigni, stipati strettamente durante il loro passaggio nel vaso laterale, con pochissimo plasma. Il plasma, ossia la massima parte di esso, si sposta oscillando, nel vaso mediano, e durante queste oscillazioni, che sono più rapide all'andata, verso l'avanti, che al ritorno, globuli sanguigni, raccolti nelle parti posteriori del corpo, sono spinti violentemente verso la testa; di qui non tornano tutti, col reflusso del plasma, ma restano incagliati, trattenuti, finchè, col loro abbondante accumularsi, una contrazione del vaso mediano finisce per provocare un forte spostamento di globuli in tutto il sistema; ed allora si vede la corrente di essi retrocedere, nel vaso laterale. Una circolazione di questo genere, è, per quello che io so, unica nel regno animale.

Patologia. — *I corpi del Negri e l'infezione rabida da virus fisso a lento decorso* ⁽¹⁾. Nota del dott. ALESSANDRO BONGIOVANNI, presentata dal Socio G. TIZZONI.

Nel marzo 1903 il dott. Negri comunicava la sua importante scoperta sulle forme endocellulari che si rinvenivano nelle cellule del sistema nervoso centrale degli animali rabbiosi, che egli interpretò come l'elemento specifico della malattia, e che oggi vanno col nome del loro scopritore (corpi del Negri).

I primi risultati ottenuti dal Negri riguardavano cani infettati sotto la dura madre con virus da strada; dopo confermò il fatto per il coniglio infettato con lo stesso virus e morto, come il cane, in un periodo di tempo non inferiore a due settimane.

Invece lo stesso autore ebbe un reperto costantemente negativo negli animali infettati con virus fisso, capace di dare la morte in 6-7 giorni; ciò che fu spiegato col fatto che in questo caso la malattia, avendo un decorso troppo rapido, non avrebbe il tempo necessario per la determinazione del sistema nervoso centrale delle speciali localizzazioni del virus, o che in tali localizzazioni l'elemento specifico si troverebbe in uno stadio, diremo così giovanile, ed in forma così differente, da non poter essere in alcun modo riconosciuto coi metodi ordinari di colorazione e di osservazione.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Patologia Generale della R. Università di Bologna, diretto dal prof. G. Tizzoni.

Più tardi il Negri con accuratissime ricerche ⁽¹⁾ praticate su buon numero di animali, specie sui conigli, si propose di mettere in evidenza, anche per il virus fisso, i caratteristici corpuscoli della rabbia; ed infatti riuscì a dimostrare nelle sezioni del ganglio di Gasser ed in quelle di gangli spinali le solite figure riscontrate nelle infezioni con virus da strada, per quanto assai più piccole e più scarse delle forme che in questo caso si osservano nel sistema nervoso centrale.

Queste ricerche furono presto controllate e largamente confermate, come può rilevarsi da un recente lavoro della sig.^{na} dott.^{ssa} Lina Luzzani ⁽²⁾ nel quale sono riunite tutte le osservazioni positive fino a questi ultimi tempi pubblicate al riguardo.

Solo fu sollevato qualche dubbio sul significato dei corpi del Negri; per alcuni rappresentando effettivamente il parassita specifico della malattia, per altri il prodotto di semplici alterazioni cellulari.

Ma su questo punto io non intendo affatto di insistere, uscendo completamente dal campo delle mie ricerche; le quali si limitano molto modestamente a verificare *se nei casi di rabbia per virus fisso a lento decorso, cioè nelle condizioni più favorevoli di esperimento, fosse possibile avere nel sistema nervoso centrale il reperto classico della malattia.*

Il materiale di cui mi sono servito per questi miei studi proviene esclusivamente dalle esperienze eseguite in quest'anno insieme al mio illustre maestro, il prof. Tizzoni, sull'azione dei raggi del radio nella rabbia; nelle quali mi si presentava l'occasione di poter esaminare degli animali che, per quanto infettati con virus fisso, pure presentavano forme a lento decorso, del tutto paragonabili per la lunghezza del periodo di incubazione e per il quadro della malattia, a quelle che si riscontrano nelle infezioni con virus da strada.

Questo materiale poi era dato, tanto da esperienze sul virus fisso praticate in vitro, quanto da quelle eseguite sull'animale in cui era usata una dose di radio insufficiente; insufficienza determinata, sia da difetto nella intensità della sorgente radio-attiva, sia dalla durata troppo breve della sua applicazione.

Gli animali che furono oggetto delle mie osservazioni morirono da 8 a 41 giorni, e dopo aver presentato, come ho detto, il quadro morbos caratteristico della infezione da virus da strada, mentre i controlli morirono costantemente in 6-8 giorni con i soliti fenomeni e la solita forma che si riscontra nelle infezioni da virus fisso. E poichè i fenomeni della malattia

(1) Dott. A. Negri, *Contributo allo studio dell'eziologia della rabbia*. Boll. della Società Medico-chirurgica di Pavia. Comunicazione fatta nella seduta del 27 marzo 1903.

(2) Dott.^{ssa} Lina Luzzani, *Sulla diagnosi della rabbia*. Archivio per le Scienze mediche, vol. XXVIII, 1904.

in cui il profondo e progressivo dimagramento (marasma) predominava sui fenomeni nervosi paralitici, nonchè la grande lentezza del quadro morboso (8-10 giorni) potevano lasciare in dubbio se nei primi la morte fosse avvenuta semplicemente per intossicazione anzichè per infezione, così ho creduto doveroso accertarmi, con successivi passaggi fatti da testa a testa, che in questi casi l'esito letale era dovuto al virus rabido, e determinato effettivamente dai suoi elementi infettivi.

Tali esperimenti, infatti, hanno sempre dato risultato positivo, con questo che, mentre nel primo passaggio la morte avveniva pure con ritardo, ma minore di quello dei conigli trattati col radio, invece nei passaggi successivi il periodo di incubazione e la durata dell'intera malattia si rendeva sempre più breve, fino a ricondurre il virus alla primitiva forza, che lo rendeva capace di uccidere per iniezione subdurale in 7-8 giorni. Egualmente il quadro morboso, che nel primo passaggio conservava le caratteristiche della infezione da virus da strada, poco a poco si andava facendo più acuto, per riacquistare poi completamente tutta la sindrome delle infezioni da virus fisso.

Le ricerche eseguite col materiale raccolto da questi animali vennero fatte tenendo presenti, non solamente le figure caratteristiche abbastanza grosse dapprima dimostrate nel cane e nel coniglio in seguito ad infezioni con virus da strada, ma anche quelle assai più piccole e meno caratteristiche riscontrate ultimamente dallo stesso Negri nella corteccia cerebrale e nel corno di Ammone di bovini morti di rabbia in seguito ad inoculazione endocranica di virus di cane (¹); forme che rappresenterebbero stadî del parassita differenti da quelli già noti e che finora si erano intieramente sottratti alla osservazione.

Metodo di ricerca. — Appena morto l'animale di cui si voleva esaminare il sistema nervoso, si toglieva il cervello, si apriva con cura e si isolavano i corni di Ammone, un pezzetto di cervelletto e in alcuni casi si raccoglievano anche i gangli del Gasser ed alcuni gangli spinali. Questi pezzi, una volta isolati, venivano immersi senza indugio nel liquido di Zenker; dopo 24 ore si toglievano, si lavavano per 12 ore in acqua corrente, e dopo i soliti passaggi in alcool, alcool xilolo, xilolo-paraffina, venivano inclusi e tagliati al microtomo in sezioni molto sottili dello spessore di 2- μ . La colorazione delle sezioni veniva fatta col metodo Fasoli, col metodo Mann, coll'ematossilina acida di Ehrlich e coll'ematossilina ferrica di Heidenhain.

Risultati. — 1°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $\frac{1}{10}$ di una soluzione di virus fisso all'1 %. Dopo 3 e $\frac{1}{2}$ giorni si incomincia la cura col radio quando l'animale presenta fenomeni manifesti e già abbastanza

(¹) Dott. A. Negri, *Sull'eziologia della rabbia*. Note sulla morfologia e sul ciclo evolutivo del parassita specifico. Bollettino della Società Medico-chirurgica di Pavia. Comunicazione letta nella seduta del 30 giugno 1905.

gravi di malattia, lasciando in posto l'apparecchio, sull'occhio, per 18 ore, divise in 2 sedute, una di 12 ore e una di 6 ore. Dopo 8 giorni dalla praticata inoculazione l'animale muore, con due giorni di ritardo sulla morte del controllo che avvenne in 6 giorni.

Tale effetto incompleto della cura dipende dalla insufficiente durata di applicazione del radio; essendo stato dimostrato da ulteriori ricerche che a quel periodo della malattia (3 e $\frac{1}{2}$ giorni) e con il campione da me usato (100.000 U. R.), 18 ore di cura valgono solo a salvare l'animale quando il quadro morboso è un poco più lento, e la morte del controllo avviene in 7 giorni anzichè in 6.

Ricerca dei corpi di Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" " "
Ematossilina acida	" " "
Ematossilina ferrica	" " "

2°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $\frac{1}{10}$ di una diluizione di virus fisso all'1 %. Subito dopo l'inoculazione si comincia la cura col radio sull'occhio, ponendo la scattoletta che lo contiene fra le branche di una potente calamita a fascio per eliminare i raggi α e β che, come si sa, vengono fatti deviare dalla calamita in senso opposto, perpendicolarmente al piano magnetico, mentre i raggi γ proseguono indisturbati il loro cammino in linea retta. Ciò allo scopo di saggiare quale delle tre specie di raggi α , β e γ eserciti un'azione predominante nella cura della rabbia.

L'animale muore in 14 giorni, cioè con 7 giorni di ritardo sul controllo. La morte in questo caso è spiegata coll'eliminazione dei raggi α e β , e specialmente dei secondi, che sono i più attivi ed hanno la parte principale nel meccanismo di distruzione del virus. Il ritardo poi nella morte sarebbe giustificato dalla insufficienza dei raggi β , che dopo essere stati deviati e dopo aver formato col piano della calamita passante per i poli un angolo retto, appena sono giunti ad una distanza tale da non risentire più l'effetto del campo magnetico, si ripiegano con un arco di cerchio e arrivano, principalmente quelli deviati con angolo maggiore, a colpire il corpo dell'animale, determinando appunto colla loro azione il ritardo nella morte di cui è questione. Tanto è vero che, quando in ulteriori esperimenti si impediva a questi raggi, mediante uno schermo di piombo, di ritornare fino al corpo dell'animale e di esercitare la loro azione sul virus rabido, l'animale moriva insieme al suo controllo o poche ore dopo.

Pur avendo questo animale presentato tutti i fenomeni caratteristici della infezione rabida lenta (eccitazione, pesantezza, assopimento, paresi, paralisi), per dare un giudizio più sicuro sulla natura della malattia, feci un passaggio colla emulsione di midollo sotto la dura madre di un altro coniglio, il quale

morì di rabbia in 15 giorni; un secondo passaggio da questo dette la morte in 8 giorni.

Esame dei corpi di Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina acida	" "
Ematossilina ferrica	" "

3°. Coniglio iniettato nel nervo sciatico con una diluizione al 2 % di virus fisso. Dopo 20 ore dalla infezione si incomincia la cura del radio nell'occhio, ripartita in 8 sedute di un'ora ciascuna fatte in 8 giorni consecutivi.

Trascorsi 20 giorni, l'animale muore con 7 giorni di ritardo sul controllo. Il risultato incompleto ottenuto in questo caso è dovuto alla insufficienza della sorgente radio-attiva impiegata, la quale, in ragione della sua debole potenza (10.000 U. R.); riesce a salvare l'animale dalla morte solo quando la cura è incominciata 10 ore dopo la praticata infezione (1).

L'animale è morto dopo aver presentati tutti i fenomeni di rabbia lenta: un successivo passaggio fatto da testa a testa dette la morte del coniglio in 15 giorni.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina acida	" "
Ematossilina ferrica	" "

4°. Coniglio iniettato nella camera anteriore dell'occhio con $\frac{1}{10}$ di una diluizione di virus fisso all'1 %. Tale diluizione, prima di essere iniettata, era stata esposta in vitro ai raggi del radio per la durata di un'ora. L'animale muore in 17 giorni, con un ritardo di 9 giorni sul controllo.

L'insuccesso di questo esperimento si deve esclusivamente alla insufficienza del tempo di esposizione del virus ai raggi del radio; essendo risultato da altre ricerche che il tempo minimo di esposizione per aversi nelle stesse condizioni la completa distruzione del virus fisso è di 2 ore.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina acida	" "
Ematossilina ferrica	" "

(1) Prof. Guido Tizzoni e dott. A. Bongiovanni, *La cura della rabbia coi raggi del radio*. 2ª Comunicazione preventiva letta alla R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna nell'adunanza del 28 maggio 1905.

5°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $\frac{1}{10}$ della solita diluizione di virus fisso. Subito dopo praticata l'infezione si incomincia la cura col radio applicata sull'occhio, facendo 8 sedute di un'ora ciascuna in 8 giorni consecutivi.

Anche in questo esperimento, al fine di eliminare nella cura col radio l'azione dei raggi α e β , ci siamo serviti dello stesso dispositivo dell'apparecchio indicato nell'esperienza n. 2; quindi valgono qui le stesse ragioni addotte nell'altra per spiegare il ritardo nella morte dell'animale, che avvenne dopo 21 giorni dalla procurata infezione, essendo morto il controllo dopo 7 giorni.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina ferrica	" "
Ematossilina acida	" "

6°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $\frac{1}{10}$ della solita diluizione all'1 % di virus fisso. Si incomincia la cura subito dopo praticata l'infezione eliminando i raggi α con uno schermo di alluminio di $\frac{1}{10}$ di mm. di spessore interposto fra il radio e l'occhio, e si continua per 8 ore di seguito. In tal caso, eliminati i raggi α , il radio agiva sull'occhio solamente coi suoi raggi β e γ . Peraltro, essendo provato che lo schermo di alluminio, oltre a trattenere tutti i raggi α , assorbe anche una parte dei raggi β , che sono i più attivi, così la durata di 8 ore della cura, che riesce sempre efficace quando si usa un semplice schermo di mica che lascia passare tutte o pressochè tutte le radiazioni, nel caso di cui è parola risulta insufficiente e l'animale muore in 23 giorni, vale a dire con 16 giorni di ritardo sul controllo morto in 7 giorni.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina acida	" "
Ematossilina ferrica	" "

7°. Coniglio iniettato nella camera anteriore dell'occhio con $\frac{1}{10}$ di una diluizione di virus fisso all'1 %. Dopo 12 ore dalla praticata infezione si fa la cura col radio un'ora al giorno per 8 giorni consecutivi. L'animale muore in 40 giorni con 33 giorni di ritardo sul controllo morto in 7. L'effetto incompleto della cura in questo caso si deve alla poca attività del campione usato (10.000 U. R.), il quale, per la sua debole radiazione, è capace di salvare il coniglio, al massimo, dopo 6 ore dall'inoculazione.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina acida	" "
Ematossilina ferrica	" "

8°. Coniglio iniettato sotto la dura madre con $\frac{1}{10}$ della solita diluizione di virus fisso. Subito dopo praticata l'iniezione si applica il radio sull'occhio e si lascia in posto per 8 ore consecutive. L'animale muore in 51 giorni, cioè con 45 giorni di ritardo sul controllo morto in 6 giorni.

In questo caso il risultato incompleto viene giustificato dall'aver usato un campione di radio molte debole (10.000 U. R.), il quale, come fu dimostrato con altro esperimento, produce nelle stesse condizioni effetto completo solo quando è applicato in modo frazionato, vale a dire in 8 sedute di un'ora ciascuna per 8 giorni consecutivi.

Ricerca dei corpi del Negri:

Metodo Fasoli	cervello: negativo
Metodo Mann	" "
Ematossilina acida	" "
Ematossilina ferrica	" "

In conclusione, qualunque fosse il metodo adoperato, in 8 casi di infezione con virus fisso, in cui la morte avvenne da 9 giorni a 51 giorni, il risultato fu sempre negativo per la presenza dei corpi di Negri nel cervello e, in alcuni casi esaminati, anche nel ganglio di Gasser e nei gangli spinali.

Di contro a questi casi così costantemente negativi ho voluto esaminare se si potessero invece dimostrare i caratteristici conpi del Negri nei conigli infettati sotto la dura madre con virus da strada, in modo da escludere ogni dubbio sulla insufficienza dei metodi di ricerca da me usati.

Ed i risultati furono in questi casi quali si potevano facilmente aspettare. Infatti in tutti i conigli infettati con virus di cane o di primo passaggio nel coniglio, che uccideva in 20-22 giorni, i diversi metodi di colorazione da me usati nelle precedenti ricerche, dettero costantemente reperto positivo, dimostrando brillantemente la presenza delle speciali figure endocellulari per prime descritte dal Negri.

Invece gli stessi metodi dettero risultati negativi in tutti gli animali morti in 6-8 giorni dopo l'iniezione subdurale di virus fisso e che non avevano subito trattamento alcuno.

Solo in alcuni casi si ebbe un reperto che a tutta prima sembrerebbe discordare con quelli negativi avuti nella prima serie di esperienze; voglio dire nei casi che, dopo essere stati precedentemente iniettati con virus fisso

esposto in vitro alle radiazioni, erano stati inoculati più tardi con virus da strada, per provare se con il primo trattamento avessero conseguito un grado sufficiente di immunità.

Due furono gli animali in cui gli effetti vaccinanti della prima iniezione furono incompleti; morti dopo 31 e 32 giorni dalla inoculazione con virus da strada, cioè con ritardo di 4 e 11 giorni sulla morte dei rispettivi controlli, che avvenne dopo 27 e 21 giorni dalla praticata infezione.

In questi casi gli effetti vaccinanti della prima iniezione dipesero esclusivamente dalla insufficiente azione del radio sul virus fisso, essendo stato dimostrato con altre ricerche parallele che si può ottenere una solida e completa immunità solo quando il radio si faccia agire sullo stesso virus per un tempo maggiore (6-36 ore).

In questi due casi si ebbe nel sistema nervoso centrale un reperto positivo per la presenza dei corpi del Negri; ciò che invece di contraddire, conferma pienamente i risultati precedenti, perchè dimostra che tali animali non sono morti in seguito ad un residuo di virus fisso della prima inoculazione, che non fu scomposto dal radio, ma in seguito alla seconda infezione praticata con virus da strada.

Conclusioni e considerazioni. — Da queste mie ricerche risulta chiaro che i migliori metodi di preparazione, i quali dimostrano la presenza dei corpi del Negri nel sistema nervoso centrale degli animali morti per infezione rabida da virus da strada, danno costantemente reperto negativo nei conigli infettati con virus fisso; e ciò anche quando per un insufficiente trattamento col radio la morte avviene con molto ritardo, e con fenomeni eguali a quelli che si hanno nella precedente infezione.

Tale reperto negativo fu da me poi riscontrato, tanto per il sistema nervoso centrale (corno di Ammone), quanto per i gangli del Gasser e per i gangli spinali; e, tanto per le caratteristiche figure endocellulari dapprima descritte nelle infezioni da virus da strada, quanto per quelle più piccole ultimamente messe in rilievo dal Negri nei bovini inoculati con virus di cane e che rappresenterebbero nuovi stadi del parassita non ancora conosciuti ⁽¹⁾.

Ora, con queste esperienze, mi piace ancora ripeterlo, io non intendo di attaccare menomamente la specificità e la natura parassitaria dei corpi in questione; chè ciò esce in modo assoluto dal fine e dalla portata dei miei studi.

Io voglio solo affermare che per il reperto negativo nelle infezioni da virus fisso, non vale più la spiegazione data dal Negri della rapidità della morte e dell'andamento molto tumultuoso della malattia, riscontrandosi il medesimo fatto anche nelle infezioni prodotte dallo stesso virus attenuato e che per tale attenuazione decorrono in modo assai lento.

Invece dovrà ammettersi che nella rabbia prodotta da virus fisso, o mancano in modo assoluto quelle forme che si osservano in quella data da

(1) Vedi il lavoro del Negri citato a pag. 456.

virus da strada, o che nella prima la fase evolutiva del pasassita è tutt'afatto differente da quella della seconda, e tale da sottrarsi finora ai nostri metodi di preparazione e di osservazione.

Per escludere poi che nella infezione da virus fisso a lento decorso la fase evolutiva del parassita sia semplicemente modificata dalla azione del radio anzi che legata, una tale modificazione, alla natura stessa della infezione, mi propongo di vedere con ulteriori ricerche se, anche nella rabbia determinata da virus da strada sottoposta ad un trattamento col radio del tutto insufficiente per aversi la guarigione, ed in cui si ebbe la morte degli animali con qualche ritardo su quella dei controlli, si hanno egualmente reperi negativi.

Patologia. — *L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea.*
Nota di GINO PIERI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *La rogna o tubercolosi del Nerium oleander.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

Nei pubblici passeggi e nei giardini di Monaco e Montecarlo le piante di oleandro presentano con notevole frequenza caratteristiche deformazioni patologiche dei rami, delle foglie e dei frutti che richiamano alla mente le lesioni specifiche degli ulivi colpiti dalla rogna. Sui rami si osservano dei tubercoli di dimensioni variabili da un grano di miglio ad una nocciuola, sporgenti attraverso ad ampie fenditure della corteccia; conflueno, essi possono deformare i rami erbacei ed arrestarne l'allungamento. I tubercoli fogliari sono carnosì, circondati da un'areola circolare gialla, quando sieno impiantati sul lembo: spesso le neoplasie del rametto si prolungano lungo la nervatura primaria della foglia determinandone l'arricciamento e da questa si propagginano a destra ed a sinistra sul lembo. La superficie dei tubercoli fogliari è scabra, percorsa da fenditure che si addentrano nella massa degli stessi. Nelle piante rognose la fioritura è irregolare, i fiori avvizziscono e cadono: talvolta però le pareti ovariche crescono ipertrofiche, dando origine a vere e proprie galle in cui non si rinviene traccia di semi.

Non sembra che questa malattia del *Nerium* sia molto diffusa: nè a Nizza, nei giardini di San Remo ove l'oleandro è assai diffuso se n'è avvertita traccia. Il prof. Passerini rilevò e descrisse i tumori rognosi dei rami in alcune piante di *Nerium*, coltivate in una villa presso Montespertoli. Pur segnalando l'analogia tra questi tumori e quelli della rogna dell'ulivo, il Passerini propende a ritenerli di natura non parassitaria.

La struttura anatomica di queste neoplasie offre invero una grande analogia con quella dei ben noti tubercoli della rogna dell'ulivo. Riservandomi di darne ulteriori ragguagli precisi, mi limito ad accennare che, come in quelli, i tessuti iperplasici presentano delle lacune lisigeniche, occupate da zooglee giallognole di batteri.

Collocando delle sezioni praticate su questi tubercoli, previa disinfezione degli stessi, in camera umida, bastano poche ore di permanenza in termostato per osservare la formazione di grosse goccioline giallognole in corrispondenza delle zone neoplasiche; l'esame microscopico rivela che si tratta di colonie batteriacee pressochè pure.

Seguendo i consueti processi bacteriologici, mediante colture in scatole di Petri e valendomi di gelatina di brodo zuccherato e addizionato con fosfato ammonico, neutra, ho isolato dai diversi organi attaccati, un microorganismo che forma colonie di colore bianco-sporco, sporgenti alla superficie del substrato. Questo bacterio coltivato in stria su fette di bietole, forma una patina bianco-giallognola: il substrato coll' invecchiare della coltura assume una colorazione giallo-carica.

Con queste colture pure ho iniziato delle prove di infezione su piante di oleandro perfettamente sane. Posso anzi aggiungere che in Ferrara, ove pratico queste prove, non mi è riuscito di trovare traccia alcuna della malattia tanto diffusa invece in tutto il territorio monegasco. Mi riservo di riferire a suo tempo circa i risultati, e circa il microorganismo, che queste osservazioni preliminari indicherebbero come determinante dell'infezione. Per ora mi limito ad accennare che esso presenta non pochi caratteri colturali identici a quelli del *Bacillus oleae* Arc. quali vennero rilevati da Savastano e di recente dallo Schiff Giorgini.

Il Presidente BLASERNA annuncia che, durante le ferie accademiche, furono inseriti nei volumi delle Memorie i lavori seguenti:

L. TIERI. — *Azione delle onde elettriche sui cicli d'isteresi magnetica per torsione e per trazione.* (Con relazione al Presidente. BLASERNA relatore, e VOLTERRA).

G. GIANFRANCESCHI. — *La velocità dei joni prodotti da una fiamma.* (Con relazione al Presidente. BLASERNA, relatore e VOLTERRA).

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio RÒITI, a nome anche del Socio BLASERNA, legge una Relazione sulla Memoria del dott. L. PUCCIANI, intitolata: *Esperienze sulla*

dispersione anomala dei vapori metallici nell'arco elettrico alternativo, che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento, concludendo col proporre l'inserzione del lavoro negli Atti accademici.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, sàlvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA comunica che hanno inviato ringraziamenti all'Accademia per la loro recente elezione: il Socio nazionale BASSANI; i Corrispondenti: CANAVARI, LEVI CIVITA, PEANO, REINA, SELLA, VIOLA; i Soci stranieri: BERTRAND, GROTH, SHERRINGTON.

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della perdita fatta dall'Accademia nella persona del Socio nazionale sen. prof. GIUSEPPE SCARBELLI GOMMI FLAMINI, mancato ai vivi il 28 ottobre 1905; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 1° agosto 1887.

Lo stesso PRESIDENTE ricorda anche la morte, avvenuta durante le ferie accademiche e della quale venne dato annuncio nei Rendiconti, dei Soci stranieri F. VON RICHTHOFEN e T. R. THALÉN.

Il Socio BORZI legge la seguente Commemorazione del Socio nazionale FEDERICO DELPINO.

Egregi Colleghi!

In quest'omaggio, che la nostra Accademia rende oggi alla memoria di Federico Delpino, potrò forse con affetto e interamente interpretare i vostri sentimenti di ammirazione verso l'illustre estinto e di dolore per la sua morte, ma dubito che, sia per la mia insufficienza, sia per la vecchia amicizia e la devozione di discepolo, non mi sarà dato, con pari fedeltà ed efficacia di soddisfare il mio compito parlandovi dell'opera di lui.

Ma la figura di Federico Delpino, non credo, che abbia bisogno della mia povera e poco autorevole parola, perchè rifulga in tutto il suo splendore. L'unanime sentimento di cordoglio, che ovunque, in Italia e all'estero, destò la notizia della morte di lui, ci dice, o signori, che una esistenza molto preziosa si spense. Egli scese nel sepolcro lasciando ai posteri, coll'opera sua, una ricca eredità di esempî e di ammaestramenti e nulla ei chiede ora alla pietà degli uomini perchè equo e sereno sia il loro giudizio su questo retaggio di virtù e di sapienza.

Sulla copertina della famosa opera di Bartling: *Ordines naturales*, Federico Delpino, nel 1864, vergava di suo pugno le seguenti parole:

« Natus Clavari, in orientali Liguria, die 27 decembris 1833 ex Henrico et dilectissima matre Carola, studium vegetabilium puer meditabar inconscius, adolescens adgredebam ardentissime. Sortes adversae me ad aliena rapuerunt ».

Nella sua forma concisa è questo un documento molto prezioso della storia della vita di F. Delpino: esso ricorda le particolari innate tendenze del suo spirito e le prime ardenti lotte sostenute. Delpino infatti incarna il tipo più sincero e più perfetto del filosofo naturalista, « Son nato — diceva spesso — col bernoccolo del naturalista ». Questa tendenza è un fenomeno del tutto isolato nella sua famiglia, poichè manca la tradizione e l'esempio nei suoi antenati. Dotato di gracile costituzione fisica, è obbligato dai cinque ai sette anni a passare quasi tutte le ore del giorno all'aria aperta dentro un piccolo giardino della casa paterna nella natia città, perchè il moto e i passatempi ne rinvigorissero la fibra. Quel luogo divien subito il campo delle sue prime investigazioni, dove sciami di formiche vaganti, vespe, calabroni che ronzano attorno, api che si aggirano sui fiori, lucertole che strisciano sull'erba e si rimpiettano dentro il cavo del muro, porgono al piccolo naturalista materia di intime gioconde sorprese. Ho sentito sovente raccontare e descrivere dalla sua bocca con ingenua semplicità queste sue prime infantili imprese scientifiche ed anche nella occasione delle feste commemorative del suo settantesimo compleanno egli stesso ne rievocava pubblicamente il ricordo.

Questo precoce svolgimento delle attitudini dell'osservatore non avrebbe nel corso degli anni potuto raggiungere tanta perfezione e partorire così copiosi frutti, se tali tendenze non fossero state accompagnate da una natura costante e perseverante, oltrechè da un talento straordinario congiunto a insaziabile sete di sapere.

Tutta la sua educazione scientifica e coltura, egli deve a sè medesimo, e a queste felici straordinarie disposizioni del suo ingegno.

Frequentò da giovanetto le scuole di umanità, latino, retorica e filosofia nella natia Chiavari, senza però che fosse dalla famiglia destinato a una determinata carriera. Nell'anno 1850 s'iscrisse al I corso di Matematiche nella Università di Genova, e ciò per sua libera elezione, forse perchè la natura di quegli studi si confaceva meglio alle tendenze riflessive del suo spirito. Ma il caso gli porta fra le mani un libro di Botanica e da quel momento è decisa — com'egli dice — la vocazione della sua vita; la mèta da raggiungere è luminosamente, gloriosamente tracciata. Il giovinetto abbandonò tosto l'Università senza nemmeno compiere il primo anno di studi.

Di ciò molto si dispiacquero i parenti, poichè quella decisione troncava la speranza che il giovine conseguisse un diploma accademico qualunque. Epperò alla fierezza e onestà del suo carattere egli attinse il proposito di

procacciarsi una posizione qual si sia da poter vivere indipendente dalla famiglia. Però la sua debole costituzione fisica era sempre oggetto di preoccupazione da parte dei genitori e fu perciò deciso che il giovinetto intraprendesse un lungo viaggio sopra un bastimento a vela. E così Federico Delpino potè visitare l'Oriente ed in questa occasione iniziò delle raccolte di piante specialmente nello stretto de' Dardanelli.

Al ritorno gli venne fatto di essere impiegato a Torino, presso il Ministero delle Finanze, ottenendo un posto molto modesto e che gli fruttava un emolumento annuo di appena 800 lire.

« Rifugge il pensiero da questa lugubre epoca della mia vita » egli scrisse in un piccolo cenno autobiografico redatto nella occasione di un concorso universitario, pensando ai quattordici anni della sua carriera burocratica (1852-1866). E fu quello infatti un vero periodo di lotta per l'insigne uomo. Da una parte sta l'orario d'ufficio colle rigide esigenze della prosa burocratica, dall'altra là ineffabile poesia che lo studio della natura gli ispira e ne accende l'anima giovanile. Eppure anche fra le aride occupazioni del suo impiego, F. Delpino sa trovare tempo e modo per potere approfondire le sue conoscenze di letteratura, di filosofia, di latino e specialmente per dedicarsi allo studio delle piante e a quello delle scienze della natura in generale.

In botanica i suoi primi studi si riferiscono principalmente alla conoscenza della flora nostrana, per mezzo della raccolta e preparazione delle piante dei dintorni di Torino, o di Chiavari quando egli in tempo di vacanza si recava in famiglia. E così egli divenne di buon'ora pratico dei caratteri delle specie, dei generi, ecc., acquistando in tal modo a poco a poco il senso delle affinità naturali.

Chi volesse giudicare a qual grado di eccellenza fosse pervenuto il Delpino in tutto questo intenso lavoro di autodidatta, non ha che da leggere la piccola Memoria intitolata: *Relazione sull'apparecchio della fecondazione delle Asclepiadee*, colla quale egli esordiva la carriera del botanico. Questo lavoro, pubblicato nella *Gazzetta Medica*, porta la data del 1865 ed egli contava allora 32 anni, dei quali 14 passati a Torino all'Ufficio delle Dogane, nella qualità di segretario. Il lavoro contiene anzitutto la storia del come egli fosse tratto a studiare e scoprire gli apparati della impollinazione delle Asclepiadee. Le ricerche di Carlo Darwin, sulla fecondazione delle Orchidee, a lui note allora per caso, avevano improvvisamente acceso la scintilla divinatoria del suo genio investigatore e quelle prime osservazioni divennero tosto il punto di partenza di una infinita magistrale serie di originali ricerche e scoperte sul campo della biologia florale che rendevano immortale l'opera sua.

Quello scritto risente forse della influenza giovanile quanto alla forma: la tendenza frequente negli autori novellini di sviscerare a fondo tutta o

gran parte della loro sapienza sotto forma di note e digressioni, appare qua e là manifesta. Ma appunto perciò quella memoria rappresenta un prezioso documento della coltura e della maturità di studi e di convinzioni dell'Autore. Ivi per la prima volta egli proclama la sua ferma fede nelle « cause finali in natura » e traccia le prime linee del suo metodo d'investigazione e del sistema di filosofia naturale che egli professò per tutta la vita e arditamente sostenne in pubblico e in privato cogli scritti e colla parola. Difatti l'idea di un cieco ineluttabile fatalismo che governa le universe cose e quella dello intervento di un principio « presciente, intelligente e libero » che presiede alla organizzazione di tutti gli esseri viventi, qui campeggia audacemente di volo fra le righe.

Ma ci vollero ancora altri due anni perchè l'insigne nostro collega desse ampio svolgimento a queste sue idee. E vi si accinse pubblicando sul *Nuovo Cimento* il celebre suo lavoro: *Pensieri sulla Biologia vegetale* ecc. Pisa, 1867.

Chi legge questo libro oggi, dopo 40 anni dalla data della sua pubblicazione, può comprendere come esso abbia potuto levare un gran rumore e mettere lo scompiglio nel campo dei vecchi valvassori della scienza del tempo, filosofi o psicologi, botanici o botanofili che fossero. Le più vive e disparate discussioni destò massime in Italia. Si disse che tutta quella meravigliosa tela di fatti e di argomenti ordita dall'Autore a favore della sua dottrina, non fosse altro che uno sforzo di ardito trascendentalismo, tanto in ordine alle idee filosofiche sostenute, quanto riguardo ai criterî e alla essenza dei fenomeni relativi all'istinto, alle abitudini e agli atti della vita delle piante. Soprattutto ciò che rese il lavoro oggetto di viva critica furono i concetti psicologici e teleologici così arditamente e lucidamente esposti da F. Delpino nella sua dottrina.

Chi legge, ripeto quello scritto e lo legge senza preconcetti, resterà colpito dalla genialità e originalità di vedute e si sentirà attratto da un vivissimo sentimento d'ammirazione verso l'audace giovane Autore, anche se per caso in taluni apprezzamenti d'ordine psicologico o filosofico potesse da lui dissentire.

Primo e più importante compito che il Delpino si prefisse scrivendo i suoi *Pensieri sulla Biologia vegetale*, ecc, fu quello di definire gli scopi e i limiti della Biologia vegetale, elevando questo studio alla dignità di un ramo distinto della Botanica, del quale le sparse e incomplete nozioni erano state fino allora comprese ed incorporate fra quelle che « sono — com'egli dice — il legittimo retaggio della fisiologia ». A illustrare il suo concetto egli riferisce una grande quantità di esempî di fatti di ordine biologico, alcuni già conosciuti e non pochi originali, relativi al vario modo di esplicarsi delle funzioni biologiche, cioè della funzione della locomozione e di quella attrattiva e difensiva nel regno vegetale. Secondo F. Delpino, la Biologia vegetale studia i fenomeni e le funzioni della vita esteriore delle piante,

mentre formano oggetto della fisiologia i fenomeni e le funzioni della vita interna rappresentati dagli intimi processi della nutrizione e della propagazione.

Singolare è il concetto intorno alle cause e ai fini dei fenomeni biologici. È questo il punto più vulnerabile e più discusso della sua dottrina. Ma è con vera compiacenza da notare che il tempo ha in gran parte reso ragione al teleologismo di F. Delpino e molti conosco che, dopo aver gabellato di trascendentalismo la teorica Delpiniana, ne seguono incoscientemente e spontaneamente il metodo nel pratico campo della investigazione. Secondo il Delpino, i fenomeni biologici sono d'indole vitale: un principio immateriale, intelligente, presciente presiede a essi; possono bensì contribuire alla loro manifestazione azioni chimiche e fisiche, ma solo come cause concomitanti o strumentali; essi sono il risultato di un piano « preconconcetto di creazione o almeno di evoluzione ».

Il significato di queste ultime parole potrebbe forse far nascere il dubbio che il Delpino non fosse un convinto evoluzionista. È possibile pensare che l'eminente biologo abbia coll'avanzar degli anni maturato meglio le sue idee a questo proposito; è certo però che mai gli venne meno la fede nella dottrina della variabilità della specie; soltanto il suo concetto primitivo, che il regno vegetale provenisse dalla evoluzione di unico tipo primigenio, poté più tardi nella sua mente dar posto alla convinzione della esistenza di più o molti tipi evolutivi originari. Alla teorica della variabilità della specie egli diede dunque piena adesione « come a quella — per servirmi delle sue stesse parole — che colla massima semplicità vale a renderci conto dello stato attuale dei corpi organizzati; ... essa ci schiude gli arcani e fin qui mal cogniti rapporti reciproci degli esseri naturali ».

Nonostante ciò, Federico Delpino è un avversario dichiarato della teoria Darwiniana e diventa implacabile dinanzi al Darwinismo materialista di Ernesto Hæckel e seguaci, come ce lo dimostra in vari scritti pubblicati posteriormente e specialmente nel Discorso Accademico: *Il presente, il passato e l'avvenire della moderna psicologia*, in cui l'eminente Biologo assume un tono polemico vivace che contrasta colla serenità abituale della sua esposizione. Egli, ripeto, è un avversario del Darwinismo, poichè al suo vitalismo spiritualista teleologico ripugna ammettere l'intervento del caso come fattore di « scelta » nella lotta per la esistenza. La teorica della *selezione* è perciò, secondo lui, appena una plausibilissima e comoda maniera di spiegare la origine delle specie.

Le valide brillanti argomentazioni critiche addotte a conforto della sua tesi e ampiamente svolte due anni dopo nell'opuscolo: *Sulla Darwiniana teoria della Pangenesi*, ci fanno segnalare il Delpino come uno dei più eminenti critici dell'opera Darwiniana. Lo stesso C. Darwin, in una nota al suo libro: *Variazioni*, ecc., rende onore ai meriti del suo insigne avversario colle

testuali parole: « Molti scrittori hanno vivamente criticato questa ipotesi (quella della pangenesi); la migliore Memoria, senza dubbio, che sia pervenuta a mia conoscenza, è quella del prof. Delpino, intitolata: *Sulla Darwiniana teoria della Pangenesi*, 1869. Il prof. Delpino respinge l'ipotesi da me espressa ed io ho tratto grande profitto dalle critiche da lui fatte su tale argomento ».

Un altro punto non meno rilevante dell'opera: *Pensieri*, ecc. è laddove il Delpino stabilisce dei confronti fra la Biologia vegetale e la Morfologia. Secondo il suo pensiero, queste due discipline coesistono in perfetta armonia e dipendenza fra loro. Il rapporto di esse, per servirmi quasi delle sue frasi, è quello stesso che esiste fra spirito e materia, tra il principio agente e paziente. Epperò la Biologia impera e detta le sue leggi sulla morfologia. La morfologia, senza il soccorso della Biologia, diviene com'egli dice « un'arida e infeconda contemplazione di forme e metamorfosi, delle quali sfugge il concetto, la significazione, lo spirito ».

Con altre parole, l'organo nulla è da per sè medesimo: non altro che un simbolo, che acquista carattere, consistenza, dignità, significato reale, come strumento di lavoro vitale, o meglio, come espediente materiale per la esecuzione degli atti della vita (funzioni). E così i tessuti e le stesse cellule, isolamente considerate, sarebbero per sè stesse ben nuda e povera cosa se non ci fosse dato di rappresentarcele al pensiero come sede d'intimi reconditi processi vitali.

E così, generalizzando questi rapporti fra funzioni ed organi, l'idea Delpiniana rifulge ancor più luminosamente e irradia la sua luce anche al di là dei confini della pura Biologia vegetale e rivive nel moderno concetto della scuola Schwendeneriana che considera la indagine anatomica suddita alla fisiologia.

Se raccogliamo i concetti predominanti nel libro *Pensieri sulla biologia*, ecc., senza tener conto di ciò che esso contiene di puramente teorico e personale, troveremo anzitutto che Federico Delpino fu il primo istauratore e fondatore della *Biologia vegetale*. In secondo luogo, che egli tracciò le linee di un vasto e geniale programma d'investigazioni, alla cui attuazione dedicò tutto sè medesimo finchè visse. Infine, ciò che più interessa, attraendo verso l'opera sua l'attenzione del modo scientifico, diè novello vigoroso impulso ed un carattere interamente novo al movimento della Botanica odierna.

Quanto alla sua parte d'istauratore della Biologia vegetale, è da osservare che certo molti argomenti del dominio di questa disciplina erano già stati trattati precedentemente da altri e si riscontrano qua e là sparsi e confusi in opere o memorie speciali sotto le comuni nozioni di fisiologia o senza una sede determinata, come lo stesso Delpino avverte. Persino di alcuni capitoli della stessa Biologia vegetale scorgesi qualche fugace accenno nella magistrale opera Linneana: *Philosophia Botanica*; ma nessuno pense-

rebbe certo di attribuire al sommo Linné il merito di aver definito il compito di detta disciplina pur riconoscendo nel contenuto di qualcuno dei suoi famosi aforismi quasi una profetica intuizione di molti problemi riservati allo studio della moderna Biologia vegetale. L'opera di F. Delpino non è stata quella di un semplice operaio, che fedelmente e meccanicamente esegue i minuti particolari di una data macchina di complessa fattura senza punto interessarsi di sapere che cosa sarà o diverrà nell'insieme il suo lavoro. Più precisamente il suo compito può paragonarsi a quello di un eminente archeologo architetto, il quale da sparsi e minuti frammenti, smarriti e confusi fra i materiali da costruzione di un vecchio informe edificio, intuisce la esistenza di un grandioso monumento, da cui la umanità potrà apprendere la storia delle sue vicende, non più per bocca di mal sicure e frammentarie tradizioni; e raccolti, sceverati dalla materia estranea, li mette poi in ordine e traccia le basi di quel monumento e quindi il contorno delle altre parti; in ultimo la superba mole sorge completa nelle sue linee generali e non restano che pochi dettagli che egli serba alla operosità delle generazioni future.

E fu davvero l'opera di F. Delpino grandiosa e di straordinaria importanza per la storia della evoluzione delle forme viventi, poichè, è chiaro, mentre il piano di esplicazione delle due funzioni conservative dell'individuo, — nutrizione e propagazione — presso tutti gli organismi riposa costantemente e invariabilmente sugli stessi e identici fondamenti, cioè, ovunque nei corpi viventi entrano in azione determinati fattori fisico-chimici e microscopiche porzioncelle di protoplasma sessuale, le funzioni eminentemente protettive, vale a dire le funzioni biologiche, richiedono, per la loro manifestazione ed attuazione, disposizioni le più infinitamente svariate, indice della somma plasticità dell'organismo e adattabilità alle molteplici influenze dell'ambiente. E così, la Biologia vegetale serve di guida alla investigazione degli svariati e infiniti rapporti e delle armonie che collegano nel gran centro della vita cosmica le singole vite degli esseri organizzati, ed assistita dai lumi della morfologia comparata, ci apre la via alla conoscenza delle leggi evolutive degli organismi nel tempo e nello spazio.

Nel 1865, trasferitasi la capitale del Regno da Torino a Firenze, Federico Delpino poté vedere in gran parte tradotti in realtà i suoi sogni. Nessun'altra sede avrebbe potuto essere da lui tanto ambita quanto Firenze per le ricche collezioni del Museo e dell'Orto dei Semplici e per le tradizioni botaniche della città stessa.

Appunto per ciò egli sentì più intenso il desiderio nella nuova residenza di maggiore libertà d'azione e di sciogliersi interamente da quei vincoli che lo legavano alla burocrazia. Per giunta era di quei tempi salito a più alto grado nell'impiego e quindi la migliorata posizione economica doveva far peso sulle sue decisioni. Eppure l'insigne Uomo non esitò un istante, e l'anno dopo, con animo lieto egli rinunziava a tutti cotesti presenti e possibili

futuri vantaggi per occupare il modestissimo posto di aiuto presso il Museo botanico fiorentino.

In tal modo Federico Delpino pervenne al primo e più umile gradino della carriera scientifica ufficiale.

Quattro anni dopo, cioè verso il 1871, fu nominato professore di Scienze naturali nel R. Istituto forestale di Vallombrosa dove rimase sino alla fine del 1875.

Durante questo primo periodo della sua vita scientifica, F. Delpino colla scorta di uno straordinario numero di originali, ingegnose, delicatissime osservazioni riflettenti i processi d'impollinazione, gettava i fondamenti della dottrina della biologia florale. Tali studî valsero ad affermare la fama di lui, specialmente all'estero, auspice Federico Hildebrandt, che con traduzioni e larghe rassegne ne diffondeva la conoscenza. A questo periodo appartengono principalmente la Memoria dal titolo: *Sugli apparecchi della fecondazione delle piante antocarpee*, Firenze 1867, e le celebri *Ulteriori osservazioni sulla Dicogamia del regno vegetale* edite negli Atti della Socieoà di Scienze naturali di Milano negli anni 1869 al 1875. Il primo lavoro non è che una sorta di sommario delle osservazioni biologiche da lui compiute negli anni 1865 e 1866. L'altra Memoria ha un'importanza classica per estensione, per originalità di osservazioni. Ma oltre a queste, essa contiene la discussione e la esposizione dei principî su cui fondasi la dottrina della Biologia florale.

Non è qui il luogo, nè il momento di esporre una minuta critica dei fondamenti di questa dottrina, quali scaturiscono dagli studî del nostro insigne collega. Rammenterò soltanto di volo come il tratto più sagliente e più caratteristico del concetto Delpiniano sia che il fiore, biologicamente considerato, non rappresenti altro che un apparecchio destinato ad assicurare le nozze incrociate, cioè, la *dicogamia* — secondo il termine da lui proposto e universalmente accettato. Se tale non fosse lo scopo della organizzazione dei fiori, non si troverebbe la ragione perchè essi di regola costituiscono degli apparati aperti e perciò liberamente esposti all'azione dei diversi fattori biologici: acqua, vento ed animali. In conseguenza, i fiori auto-fecondabili (omogami) rappresentano la eccezione e rimangono normalmente chiusi (cleistogami). In generale ad assicurare le nozze incrociate giovano svariatissime infinite disposizioni organiche oppure meccaniche, intese ad impedire l'intimo appulso degli elementi sessuali dello stesso fiore e a favorire quello di elementi sessuali appartenenti a fiori distinti della medesima specie. Tutti i caratteri florali non solo dipendono dall'adempimento della funzione dicogamica, ma particolarmente e nel tempo stesso dalla natura degli agenti della impollinazione. Per questo riguardo i fiori si dividono in *idrofli*, *anemofli* e *zoidiofli*.

Cotesti principî sono stati interamente e quasi allo stesso tempo confermati da molte altre osservazioni estese ad altri campi della biologia florale

stessa dall'Axell in Svezia, dall'Hildebrandt, dai fratelli Ermanno e Fritz Müller in Germania. È stato merito principale di F. Delpino lo aver fatto conoscere quali intime armonie regolano lo adempimento della funzione dicogamica, mentre il concetto delle nozze florali incrociate scaturisce evidente in lavori di data più antica e principalmente dal celebre scritto di C. C. Sprengel intitolato: *Il segreto carpito alla natura nella struttura e nella fecondazione dei fiori*, edito nel 1793, ed anche più tardi dalle geniali ricerche di Carlo Darwin sulla impollinazione delle Orchidee, sul dimorfismo florale, sugli effetti della fecondazione incrociata e autogamica, ecc. ecc.

Dunque, è bene dirlo per debito di giustizia e per rendere omaggio ai principi di lealtà e di onestà sempre professati da F. Delpino, che i veri istauratori della dottrina dicogamica sono stati lo Sprengel e il Darwin e se il Delpino, per somma sua modestia proclama come « padri della Biologia vegetale » questi due insigni naturalisti, egli soltanto allude alle loro magistrali ricerche e scoperte formanti il substrato più importante della Biologia vegetale stessa.

Alla fine del 1875 Federico Delpino fu nominato, in seguito a concorso, professore straordinario di Botanica presso l'Università di Genova; quindi, e sempre per concorso, passò all'Ateneo di Bologna; ed in ultimo a quello di Napoli. Fu questa l'ultima tappa della sua vita e della sua luminosa carriera scientifica.

Dopo la pubblicazione delle celebri *Ulteriori osservazioni*, ecc., la produzione scientifica di F. Delpino, sembra di preferenza diretta alla soluzione di problemi d'indole morfologica e tassonomica, in armonia per lo più ai concetti biologici da lui sostenuti nei primi lavori e particolarmente nei noti *Pensieri sulla Biologia vegetale*. Come documento di questa nuova forma di attività citerò la Memoria: *Breve cenno sulle relazioni biologiche e genealogiche delle Marantacee*, Firenze 1869.

Presso a poco dello stesso carattere e di maggiore entità è la Memoria *Contribuzione alla storia dello sviluppo del regno vegetale*, Genova, 1880. Il concetto Delpiniano intorno alla prevalenza dei caratteri biologici su quelli morfologici qui rifulge lucidamente applicato alla storia della evoluzione delle Smilacee.

Era intenzione dell'Autore di estendere i suoi studi e le considerazioni ad altri gruppi del regno vegetale; ma ne fu subito distratto da altre ricerche e specialmente dagli studi filotassici.

Una rivelazione ancor più potente della originalità e dell'acume di concezioni dell'insigne nostro Collega sono gli studi sulla filotassi.

Da un semplice elementarissimo esperimento meccanico per mezzo di un certo numero di sferette, tutte eguali, e riunite insieme secondo determinate direzioni, Delpino intuiva le cause e le leggi della filotassi. Non è questo il luogo nè il momento di dare, anche brevemente, un cenno delle

magistrali dimostrazioni e deduzioni dell'illustre Autore. L'argomento da lui trattato è senza dubbio molto difficile; ma le felici disposizioni del suo talento, le sue tendenze e conoscenze di matematica giovarono moltissimo a rischiarargli l'arduo cammino. Le dimostrazioni, fondandosi sul rigore dei calcoli, mettono in rilievo meravigliose armonie geometriche e aritmetiche che governano la disposizione delle foglie.

Ma le deduzioni d'indole bio-morfologica o semplicemente morfologiche, sono ancor più notevoli. Secondo F. Delpino, infatti, le cause della fillotassi sono di natura meccanica e rispondono a esigenze d'ordine statico intese ad assicurare all'organo quell'idoneo grado d'equilibrio di posizione del quale ha bisogno. Possono bensì cause fisiologiche, biologiche ed ereditarie concorrere a modificare le disposizioni originarie, ma il principio meccanico primitivo resta sempre costante nella sua esistenza.

Come ultimo naturalissimo corollario degli studi sul meccanismo fillotassico risulta il principio, che le foglie sono tutt'altro che organi *periferici* o *appendicolari*, come diconsi; il loro fondamento primitivo è centrale. Ciò che è stato finora considerato come fusto non è che una congenita fusione delle basi di un numero indeterminato di foglie: un sistema caulino o assile, organicamente e morfologicamente distinto, quindi non esiste. Epperò la parola fusto è una semplice espressione topografica e non morfologica. Il Delpino impiega il termine *fillopodio* per indicare quest'ultima regione.

Riflettendo sulla importanza di queste conclusioni, fa meraviglia come gli studi fillotassici del Delpino e le applicazioni di essi alla morfologia fogliare, non sieno stati accolti collo stesso favore come quelli precedenti d'indole strettamente biologica. Essi ebbero scarsi seguaci specialmente all'estero nel pubblico scientifico, certamente influenzato dalle ricerche dello Schwendener sullo stesso argomento. Non furono però oggetto di critica, se togli da parte di Casimiro Decandolle qualche debole tentativo, che del resto il Delpino seppe brillantemente respingere nella Memoria: *Studi fillotassici*, Genova, 1895.

Si direbbe che le ricerche del nostro insigne Collega sieno passate quasi inosservate. A parte l'albagia esclusivista di qualche scuola di là dalle Alpi, gli ammiratori abituali e gli amici adducono come scusa la materia da se stessa astrusa e trattata in una lingua, cioè l'italiano, che non tutti sufficientemente conoscono. Epperò il chiaro prof. Ludwig ne aveva preparato una traduzione; ma non fu possibile trovare un editore che ne assumesse le spese della stampa. È doloroso leggere in Celakowski, il quale trattava recentemente la quistione del significato morfologico della foglia in rapporto al fusto confermando pienamente le deduzioni del Delpino, che egli non ha potuto formarsi un concetto chiaro della dottrina dell'insigne Collega per le sue « insufficienti cognizioni linguistiche, comunque ritenga del tutto esatto il fondamento di quelle deduzioni ».

Del resto la più eloquente conferma di questo stesso giudizio ci è fornita quasi tutti i giorni dalla indagine anatomica, la quale, dimostrando la perfetta continuità ed omologia dei tessuti costituenti il fusto rispetto a quelli che determinano la organizzazione della foglia e mettendo in chiaro le più intime particolarità morfologiche dello sviluppo primordiale del germoglio vegetativo, inducono sempre più la convinzione che il significato morfologico della foglia è realmente quale venne concepito da Federico Delpino colla scorta delle sue ricerche sulla fillostasi.

Dopo gli studi fillostassici la produzione scientifica del Delpino, più ragguardevole per estensione ed anche di notevole importanza, comprende una serie di Memorie riflettenti i fenomeni di mirmecofilia nel regno vegetale. — anche questo un altro interessante capitolo della Biologia vegetale, alla cui istaurazione egli legava il suo nome.

Già in un piccolo scritto, dal titolo: *Sui rapporti delle Formiche colle Tettigometre e sulla genealogia degli Afidi e dei Coccidi*, pubblicato nel Bollettino della Società Entomologica italiana, Firenze, 1872, il Delpino segnalava dei curiosissimi rapporti di simbiosi fra Formiche e Cicadelline a scopo di mutuo beneficio, in quanto che, da una parte alle Formiche era assicurato il vantaggio di poter raccogliere e cibarsi del liquido zuccherino emesso dalle Cicadelline a gocce per la parte posteriore del corpo, dall'altra queste ultime venivano a porsi sotto il valido patrocinio delle stesse Formiche. Senza tener conto delle importanti considerazioni di ordine filogenetico riflettenti Afidi, Cocciniglie e Tettigometre, quel lavoro contiene un fugacissimo ricordo di un'altra categoria di rapporti mutualistici esistenti fra piante e formiche, ai quali il Delpino attribuiva più tardi il nome di mirmecofilia o di funzione mirmecofila. Tale accenno si riferisce al fatto che alcune specie di formiche dimorano sedentariamente sulle glandule nettarifere picciolari di varie Malpighiacee e si comportano precisamente come in presenza delle Tettigometre.

Questo richiamo prova che l'argomento della mirmecofilia fosse già nella mente di Federico Delpino; ma solo due anni dopo esso formava oggetto di una particolare pubblicazione intitolata: *Rapporti tra insetti e tra nettari estranezi in alcune piante*, inserita nello stesso Bollettino Entomologico, anno VI, 1874.

Contemporaneamente e indipendentemente dal Delpino gli stessi rapporti venivano rilevati e confermati da Thomas Belt mediante analoghe osservazioni compiute nello Stato di Nicaragua in America.

Da quel tempo fino al 1885, F. Delpino rivolse tutta la sua attenzione ad approfondire le prime indagini e ad accrescere il campo delle conoscenze su tale argomento e come frutto di tutto questo intenso lavoro va ricordata l'opera: *Funzione mirmecofila nel Regno Vegetale*, prodomo di una monografia delle piante Formicarie.

Dirò brevemente che il concetto della Mirmecofilia è singolarmente originale. Esso avrà potuto a prima giunta sembrare anche ardito, quali in generale appariscono tutte le idee nuove e che hanno un fondamento di spiccata originalità. Ma oggi nessuno porrà in dubbio il valore e la serietà della dottrina della mirmecofilia.

Secondo Federico Delpino, la funzione mirmecofila è una delle molte e svariate forme di manifestazione degli adattamenti dell'organismo vegetale a scopo di difesa, mediante la quale determinate specie di piante si trovano poste sotto la immediata protezione delle formiche. Molto raramente siffatto patrocínio è deferito, principalmente o subordinatamente, a insetti molto affini alle formiche, cioè, a vespe, icneumonidi e a crisidi; ma sempre l'azione delle formiche ha la massima prevalenza. Questo fatto, come vedesi, richiama ad analoghi casi si simbiosi, a fine di mutuo vantaggio, conosciuti presso le stesse formiche, gli afidi, le cocciniglie, ecc.

A dare un'idea anche fugacissima della importanza di quest'opera basterebbe ricordare la paziente e particolareggiata rassegna descrittiva delle piante mirmecofile, e delle relative disposizioni. Essa comprende ben circa 3000 specie di sole mirmecofile a nettari estranuziali appartenenti a poco meno che 300 generi e a 46 famiglie vegetali. Il solito singolare acume di critica e la solita originalità rendono quest'opera una delle più notevoli fra quelle che annoveri la bibliografia biologica di quest'ultimo decennio.

Nella mente di Federico Delpino resta sempre dominante l'idea della prevalenza della Biologia sugli altri rami della Botanica ed essa forma la nota caratteristica di tutta quanta la sua produzione scientifica, anche quando questa si allontana dal campo della pura biologia e tocca i confini della morfologia oppure della geografia botanica. Essa, come vedemmo, trovò la sua prima estrinsecazione e pratica applicazione nella ricerca delle relazioni filogenetiche delle Marantacee e Smilacee. Ma cogli anni e colla cresciuta esperienza, diviene sempre più matura e al pensiero dell'insigne Uomo si affaccia subito il concetto di un radicale piano di riforma della classificazione delle piante in base ai criteri apprestati dalla Biologia associata al metodo filogenetico e alla morfologia e comprendente la considerazione, se non di tutti, almeno di molti principali gruppi o famiglie o tribù del regno vegetale. Tale metodo rappresenta, secondo Delpino, *il non plus ultra* della perfezione, poichè tutte le riforme e tutti i piani di classificazione finora elaborati ed escogitati si appoggiano esclusivamente sui criteri morfologici; donde appunto la debolezza e la insufficienza dei metodi naturali vigenti.

Come espressione ed applicazione di questi nuovi principi Federico Delpino pubblicava una serie di elaborate Memorie dal titolo: *Applicazione di nuovi criteri per la classificazione delle piante*, Bologna, 1888-94; ammirabilissime sotto ogni aspetto e soprattutto per le profonde cognizioni che egli rivela nel campo della sistematica.

Anche la Geografia botanica assurge nella mente del Delpino al più alto grado d'importanza sotto la guida della indagine biologica; associata alla Morfologia e alla Paleontologia, essa concorre a fondare la storia della evoluzione del regno vegetale, ed è perciò — per servirmi delle sue stesse parole — « il coronamento degli studi filologici ». A questi precisi concetti vediamo infatti particolarmente ispirati i lavori che portano il titolo: *Rapporti fra la evoluzione e la distribuzione geografica delle Ranunculacee*, Bologna, 1899; *Comparazione biologica di due flore estreme artica ed antartica*, Bologna, 1900; *Studio di geografia botanica secondo un nuovo indirizzo*, Bologna, 1898.

Ma questa rapida rassegna dell'opera scientifica di Federico Delpino è tutt'altro che completa. Dal 1865, data della sua prima pubblicazione, fino al momento in cui si spense la sua nobile esistenza, non tacque un solo istante il suo genio fecondo. La facilità e lucentezza di concezioni in lui fu pari alla prontezza nel tradurre in iscritto le sue idee e alla lucidità della esposizione. I suoi manoscritti sono lindi, tersi e mostrano rari pentimenti nella forma. I lavori da me ricordati giovano solo a mettere in rilievo i tratti più saglienti e più caratteristici dell'opera sua. Taccio dunque dei tanti e tanti scritti di minore estensione da lui pubblicati nel non breve periodo di quarant'anni al quale si riferisce tutta la sua produzione scientifica. Dirò semplicemente che gli argomenti trattati interessano quasi tutti i rami della Biologia vegetale. Notevoli sono gli studi sulla Eterocarpia, sulla viviparità, sulla simbiosi fra Epatiche e Rotifere, sulle piante a bicchiere, sulla disseminazione, sull'acarofilia, sulla biologia delle Ginosperme, ecc. Parecchi scritti comprendono anche originali studi d'indole morfologica, quali p. e. quelli sulla Pseudanzia, sui fiori monocentrici e policentrici e sui fenomeni di metamorfosi e idiomorfi.

E così raccogliendo ora le nostre impressioni attraverso questa rapida rassegna dell'opera scientifica di F. Delpino, dobbiamo riconoscere quanta sia stata grande la sua influenza sul progresso della Botanica in questi ultimi quarant'anni. Ed invero le conoscenze sulla vita esteriore dei vegetali e gli innumerevoli fatti da lui principalmente raccolti in ordine a questa categoria di fenomeni, non rappresentano soltanto per sè stessi un ricco contributo di geniali ed originalissime scoperte, ma colle loro applicazioni alla dottrina della evoluzione delle forme organiche, alla Morfologia e alla Geografia botanica, segnano allo avvenire della scienza di Flora la vista di novi luminosi orizzonti. Ed a questo titolo rifulge più splendida l'opera del nostro eminente Collega, il nome del quale può a buon diritto essere rammentato insieme a quelli dei pochissimi e grandi maestri della Botanica.

Sol chi possiede il raro privilegio di essere un profondo osservatore della natura può divenire, così nell'Arte, come nella Scienza, un geniale creatore

e riformatore. E tale, come vedemmo, fu il Delpino. Epperò non deve sembrare esagerato lo affermare che la sua figura presenti parecchi punti di contatto con quella di Carlo Linné: gli uomini e le opere loro vanno giudicate alla prova e secondo lo spirito e le tendenze dei tempi nei quali vissero, e chi rammenta un poco la storia della Botanica e le condizioni delle scienze naturali in generale verso la prima metà del secolo XVII, chi conosce le opere del sommo Svedese e qual profondo sentimento egli ebbe della natura, non attribuirà certamente a soverchio affetto di discepolo e d'amico questa mia affermazione. Ormai la Biologia vegetale, che fu il campo della gloria del nostro insigne Collega, richiama a sè una parte notevole del movimento della Botanica moderna. Cattedre particolari per lo insegnamento di essa sono state istituite in alcune Università dell'estero. Un'attiva propaganda si è iniziata presso alcuni Stati, perchè le nozioni della biologia delle piante formino la base di una riforma dello insegnamento della Botanica nelle scuole secondarie. E così l'opera di Federico Delpino si afferma tutti i giorni salda nei suoi fondamenti.

Ed ora, egregi Colleghi, permettetemi poche altre parole, chè io rammemori le virtù dell'uomo.

Federico Delpino, conosciuto nell'intimo della famiglia e della vita dello scenziato, ci richiama alla figura di qualche personaggio delle famose vite di Plutarco; in Lui i due tipi del filosofo naturalista e del cittadino si confondono in unica semplicissima figura. La sua anima è tersa e limpida come un cristallo: l'unica sua ambizione — se così può dirsi — è quella del bene e del progresso della sua diletta scienza. Epperò visse sempre quasi da solitario e mai sollecitò onori e pochi n'ebbe, ma tardivi; pervenne al grado di Professore nelle Università di Genova, di Bologna e di Napoli solamente per merito di concorso. Fu ascritto alle principali Accademie del mondo a titolo d'onore; molto tardi entrò a far parte della nostra.

La sua cultura è vasta, variata e va oltre i confini delle ordinarie conoscenze del botanico e naturalista. Stupisce il pensare com'egli, così intensamente occupato dei suoi prediletti studî, abbia potuto acquistare tanta profondità di cognizioni anche in rami dello scibile molto disparati; persino l'arte musicale ebbe in lui un cultore appassionato e intelligente. Il che prova che per potersi elevare a singolare grado di eccellenza col privilegio del talento è necessario anche che questo s'innalzi e si espanda oltre i confini che segnano il dominio di quella data preferita disciplina.

Federico Delpino fu un uomo veramente singolare e fascinante e così egli poté in tutta la sua efficacia esplicare il ministero del professore. Ma il suo fascino non risiede nelle forme esteriori e nel dire; ma la fede, l'ardore sempre giovanile e la potenza luminosa delle argomentazioni, conquistano e avvincono potentemente.

Appunto a questa fede egli deve le più grandi consolazioni, poichè, si

sa, lo sconforto della vita nasce collo spengersi e col venir meno degli ideali; e il Delpino conservò sempre, sempre, anche coll'avanzar degli anni e sotto il peso delle gravi sofferenze corporee, questa fiamma, per cui tutti i suoi lavori portano la piacevole espressione di una sorprendente freschezza di giovanile ispirazione, privilegio del quale rari esempi porge la vita di altri insigni uomini.

In Lui lo spirito signoreggiò *tutto*: esso gli trasfuse la scintilla divinatoria del genio, indagatore, per cui potè e seppe strappare alla natura i più arcani misteri; esso gli die' la rassegnazione e la calma durante le inevitabili avversità della vita e la lotta colla sua malferma salute. Io che gli fui talora vicino in alcune crisi del suo stato asmatico, ne riportai sempre la impressione che l'intenso amore alla investigazione agisse sul suo corpo come un miracoloso lenitivo.

Egli morì la mattina del 14 maggio di quest'anno nel pieno vigore delle sue facoltà intellettive, ma inconscio del grave stato; tanto era abituato alle sofferenze prodotte dall'asma. In quelle ultime settimane si era maturato nella sua mente il piano di un lavoro originalissimo sulla biologia delle Portulacacee e gruppi affini in collaborazione con alcuni suoi allievi e pochi istanti prima che esalasse la sua anima egli avea, fra gli spasimi e lo strazio del lugubre momento, discusso intorno ad alcuni punti di quel lavoro. Ma la morte inesorabilmente lo colse e l'ultima parola, l'ultimo suo pensiero, l'ultimo palpito fu per la sua diletta scienza!

Il Presidente BLASERNA legge la seguente Commemorazione del Socio straniero T. R. THALÈN:

La nostra Accademia ha fatto una grande perdita colla morte del suo Socio straniero Tobia Roberto Thalèn, avvenuta il 27 luglio 1905.

Egli nacque a Köping il 28 dicembre 1827, fu proclamato dottore in filosofia nella Università di Upsala nel 1854, studiò all'estero negli anni 1856-59, percorrendo l'Inghilterra, la Francia e la Germania. Nel 1861 fu nominato professore aggiunto di fisica ad Upsala, nel 1869 professore titolare di fisica nel Politecnico di Stoccolma, nel 1873 professore di meccanica ad Upsala e nell'anno successivo 1874 ebbe l'ambita cattedra di fisica nell'Università di Upsala, che egli tenne con grande lustro sino al 1896, anno in cui si ritirò col titolo di professore emerito.

I lavori più importanti del Thalèn riguardano l'analisi spettrale. Egli fu il grande collaboratore e continuatore dell'Angström, in quel classico lavoro che contiene la determinazione, in cinque decimali significative, delle lunghezze d'onda per le linee di Fraunhofer nello spettro solare e per il loro paragone colle strie lucide dei metalli; lavoro di lunga lena, che ha fatto epoca nella storia della spettroscopia, ed è stato considerato lungamente da

noi tutti come l'ultima parola della scienza in questo ramo tanto geniale e tanto importante della fisica.

È stato Thalèn stesso colui che gettò un primo dubbio sul valore assoluto di queste determinazioni, quando fece sapere che il metro campione, col quale il reticolo da essi adoperato era stato confrontato, non aveva la lunghezza da essi supposta di metri 0,999 81, bensì quella di metri 0,999 9384; il che portava per necessaria conseguenza tutto uno spostamento complessivo dello spettro, per cui tutti i valori del catalogo Angström-Thalèn, per le singole lunghezze d'onda, andavano moltiplicati per il rapporto di queste due cifre.

Ma questo non fu il solo perfezionamento arrecato dal Thalèn all'opera comune. È noto quale immenso progresso nella determinazione assoluta della lunghezza d'onda era dovuto alle brillanti ricerche del Michelson; il quale, col mezzo del suo metodo fondato sulle interferenze, riuscì ad aggiungere, alle cinque decimali significative del catalogo Angström-Thalèn, due nuove decimali in più, per alcune strie del cadmio, da lui prescelte con somma cura. Il che significa, in altri termini, che egli in queste sue misure raggiunse una esattezza cento volte maggiore di quella ottenuta dai suoi predecessori. Con ciò fu risolto un problema, per mezzo secolo creduto insolubile: quello cioè di dare al metro una definizione naturale e precisa in modo che, se per una causa qualsiasi l'attuale metro prototipo andasse distrutto o deteriorato, si possa con serena e sicura scienza ricostruirlo. E l'errore probabile, a cui si andrebbe incontro in tale ricostruzione, sarebbe inferiore al micron.

Questo successo, per così dire insperato, costituisce certamente uno dei titoli di gloria maggiori per l'Ufficio internazionale di pesi e misure, sotto la cui egida queste ricerche furono eseguite e si continuano tutt'ora. È codesta la realizzazione di un antico sogno dei nostri predecessori, i quali, immaginando il metro, lo volevano una unità naturale e non semplicemente arbitraria.

Dopo le brillanti ricerche del Michelson, il Thalèn si domandò, se il metodo classico del reticolo, da lui adoperato insieme con Angström, non permetteva di raggiungere il grado di esattezza ottenuto dal Michelson. Egli si accorse che il reticolo di Nobert da essi usato non era perfetto e lo sostituì con altro costruito da Rowland; indi lo fece campionare all'Ufficio internazionale di Breteuil; adoperò infine uno spettrometro che permetteva letture angolari fino ad un decimo di secondo. In tal modo egli giunse a dimostrare, per le tre strie del cadmio prescelte dal Michelson, che anche col l'antico metodo perfezionato del micrometro si ottengono risultati perfettamente comparabili in esattezza a quelli ottenuti col metodo interferenziale.

Questa esatta concordanza, di due metodi tanto diversi fra di loro, è veramente notevole. Essa permette di concludere che la misura delle lunghezze d'onda è una delle più esatte che la fisica possieda e può stare alla pari colle determinazioni dei pesi e dei tempi.

I lavori del Thalèn furono molto apprezzati all'estero. Nel 1884 la Royal Society di Londra gli conferiva la medaglia Rumford; nel 1885 fu eletto membro del Comitato internazionale di Pesi e Misure, e quando, tre anni or sono, egli si ritirò per avanzata età, fu nominato membro onorario di esso. Nel 1902 la nostra Accademia lo elesse Socio straniero.

Era uomo di grande semplicità di modi e di estrema modestia. Mi sia lecito di dire quanto io mi senta onorato di essergli stato collega.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario CERRUTI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci LORENZONI, MATTIROLO, TARAMELLI, PASCAL, BERTHELOT, HAECKEL, HELMERT, LOCKYER, NOETHER e PFLUEGER; presenta inoltre alcune pubblicazioni riguardanti la scienza delle costruzioni, del prof. C. GUIDI, e l'opera del prof. F. AMODEO: *Vita matematica napoletana; studio storico, biografico, bibliografico*. Lo stesso SEGRETARIO segnala tre volumi delle pubblicazioni decennali della Università di Chicago, e una Raccolta di scritti botanici edita da U. MARTELLI in occasione del 50° anniversario della morte di F. Barker Webb.

Il Presidente BLASERNA fa omaggio, a nome del prof. DUHEM, dell'opera: *Les origines de la Statique*, e comunica la lettera seguente colla quale l'autore inviava in dono il suo lavoro:

Monsieur le Président,

Je vous demande la permission de faire hommage à l'Académie du premier volume de mes recherches sur les origines de la Statique. J'ai pensé que l'Académie voudrait bien accorder quelque intérêt à cet ouvrage. Sa belle publication du *Codice Atlantico* de Léonard de Vinci montre, en effet, quelle est son estime pour l'œuvre de ce grand génie. Or, bien qu'il m'ait été impossible de consulter le *Codice Atlantico*, j'ai pu par une étude attentive des autres manuscrits de Léonard, montrer ce que cet illustre artiste devait à la science de ses prédécesseurs, et combien il l'avait enrichie avant de la transmettre à ses successeurs.

Une partie des résultats de ce travail se trouve dans le volume que je vous adresse aujourd'hui. Le reste se trouvera dans d'autres volumes dont j'espère que l'Académie accueillera favorablement l'hommage.

Croyez, Monsieur le Président, à mes sentiments les plus respectueux.

P. DUHEM

Correspondant de l'Institut de France,
Professeur de Physique théorique à la
Faculté des Sciences de Bordeaux.

Il Socio CANNIZZARO offre, a nome dell'autore prof. MOISSAN, due nuovi volumi del *Traité de Chimie minérale*.

Il Socio MILLOSEVICH fa omaggio di un lavoro dell'ing. A. TONETTI, avente per titolo: *Sulle elevate temperature osservate in Italia nel luglio 1905*, e ne parla.

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA presenta un piego inviato dal sig. NICOLA TROJANI, perchè sia conservato negli Archivi accademici.

Il Segretario CERRUTI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti:

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; l'Accademia delle scienze di Nuova York; l'Accademia di scienze naturali di Filadelfia; le Società zoologiche di Amsterdam e di Tokyo; le Società geologiche di Londra e di Sydney; la Società Reale di Londra; la Società degli ingegneri civili di Parigi; il Museo di Cape Town; l'Osservatorio di San Fernando; la R. Scuola Navale di Genova; l'Università e l'Osservatorio Harvard di Cambridge Mass.; l'Università di Sydney; la Biblioteca Vaticana; la Biblioteca Reale di Berlino.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 5 novembre 1905.

Agamennone S. — Tremitoscopio ad azione elettrica. Modena, 1904. 8°.

Albert de Monaco. — Expériences d'enlèvement d'un hélicoptère (Extr. des Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. T. CXL, 15 mai 1905). Paris, 1905. 4°.

Id. — Sur la campagne de la « Princesse Alice » (Extr. des Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences. T. CXL. 22 mai 1905). Paris, 1905. 4°.

Alla memoria dei professori Sebastiano Richiardi e Fausto Sestini. XXIX gennaio 1905. Pisa, 1905. 8°.

Amodeo F. — Vita matematica napoletana. Studio storico, biografico, bibliografico. Parte prima. Napoli, 1905. 8°.

Antoniazzi A. — Osservazioni di pianeti e di comete, fatte negli anni 1899 e 1900 (Contributo dell'Osserv. astron. della R. Univ. di Padova). Padova, 1902. 8°.

- Angelitti F.* — Il problema della forma della terra nell'antichità (Discorso premesso al Calendario astron. commerciale di Palermo per l'anno 1905). Palermo, 1905. 8°.
- Id.* — Recensione critica delle due Memorie pubblicate nei tomi LI e LII della R. Accad. delle Scienze di Torino dal dott. G. Boffito intorno alla « Quaestio de aqua et terra ». Perugia, 1905. 8°.
- Ballatore (gen. C.)*. — La découverte Olivero « La terre ne tourne pas autour du soleil ». Rome, 1905. 8°.
- Baxandal F. E.* — On the enhanced lines of iron, titanium and nickel (from the *Astrophys. Journ.*, Vol. XXI, n. 4). Chicago, 1905. 8°.
- Berlese A.* — Acari nuovi. Materiali pel « Manipulus » (Dal *Redia*, vol. II, fasc. 2. Firenze, 1905. 8°.
- Id.* — Acari nuovi. Manipulus IV (dal *Redia*, vol. II, fasc. 2° 1904). Firenze, 1905. 8°.
- Berthelot M.* — Traité pratique de calorimétrie chimique. Paris, 1905. 8°.
- Borredon G.* — Excelsior, ovvero l'Astronomia ridotta alla sua più semplice espressione. Pozzuoli, 1905. 8°.
- Boulenger G. A.* — IV. Reptilia and Batrachia (*Zoolog. Record*, vol. XXXIX, 1902). London, s. a. 8°.
- Brusina S.* — Fauna fossile terziaria di Markusevec in Croazia (Glasnika Hrvatskoga naravoslovnoga druztva. VII Godina) Zagreb, 1892. 8°.
- Id.* — Iconographia Molluscorum fossilium in tellure tertiaria Hungariae, Croatiae, Slavoniae, Dalmatiae, Bosniae, Herzegovinae, Serbiae et Bulgariae inventorum. Atlas XXX tabularum lithogr., volumen: Pars altera operis « Matériaux pour la Faune malacologique néogène de la Dalmatie, de la Croatie, etc. ». Zagabriae, 1902. f.
- Cremonese G.* — La fedina sanitaria (Profilassi dell'eredità patologica). Roma, 1905. 8°.
- Dictionnaire biographique international des écrivains, des artistes, des membres des sociétés savantes.* Tome XIV, pagg. 169-176 (Coll. des Grands Diction.). Paris, s. a. 8°.
- Faccin D. F.* — L'eclisse solare del 30 agosto 1905. Risultati del calcolo per la città di Schio e per le principali città del Veneto. Schio, 1905. 8°.
- Favaro G. A.* — La durata dell'insolazione a Padova (Contr. dell'Osserv. astronomico della R. Univ. di Padova). Venezia, 1905. 8°.
- Festschrift zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Eidg. Polytechnikums.* Erster Teil-Geschichte der Gründung des Eidgenössischen Polytechnikums, mit einer Uebersicht seiner Entwicklung 1855-1905 von W. Oechsli. Zweiter Teil. Die bauliche Entwicklung Zürichs in Einzeldarstellungen von Mitgliedern des Zürcher Ingenieur und Architektenvereins. Zürich, 1905. 4°.

- Folkmar D.* — Album of Philippine Types — Christians and Moros. Manila, 1904. 4°.
- Gaceta de Matemáticas* — Revista mensual. Año III — Febrero 1905, n. 2. Madrid, 1905. 8°.
- Galdieri A.* — La Malacofauna triassica di Giffoni nel Salernitano. Napoli, 1905. 4°.
- Guidi C.* — Lezioni sulla scienza delle costruzioni. Parte quarta: Teoria dei ponti. Torino, 1905. 8°.
- Id.* — Risultati sperimentali su Conglomerati di cemento, semplici e armati (Atti della Soc. degl'Ing. e degli Arch. di Torino, 1905). Torino, 1905. 8°.
- Id.* — Una proprietà degli archi elastici (Accad. delle Sc. di Torino, anno 1904-05). Torino, 1905. 8°.
- Haeckel E.* — Der Kampf um den Entwicklungs-Gedanken. Drei Vorträge. Berlin, 1905. 8°.
- Helmert F. R.* — Ueber die Genauigkeit der Kriterien des Zufalls bei Beobachtungsreihen (Sitzungsber. d. K. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1905 XXVIII). Berlin, 1905. 8°.
- Hepites St. C.* — Materiale pentru Sismografia Românici. XI. Seisme din anul 1904. St. n. (Ext. din Analele Acad. Rom. S. II, T. XXVII, Mem. sect. siint.). Bucuresti, 1905. 4°.
- In memoria di Giulio Bizzozero (Relazione della cerimonia e discorsi, 8 aprile 1905. 1905, s. l. 8°.
- Jatta A.* — Licheni esotici dell'Erbario Levier, raccolti nell'Asia meridion., nell'Oceania, nel Brasile e nel Madagascar (Dal *Malpighia*, anno XIX, vol. XIX). Genova, 1905. 8°.
- Julius W. H.* — (Total eclipse of the Sun, May 18, 1901) N. 3°. Polarimetric studies of the Corona. N. 4. Heat Radiation of the Sun during the eclipse. Reports on Dutch Expedition to Karang Sago, Sumatra (Publ. by the Eclipse Committee of the R. Acad., Amsterdam. Utrecht, 1905. 8°.
- Kiseljak M.* — Grundlage einer Zahlentheorie eines speziellen Systems von komplexen Grössen mit drei Einheiten. Bonn, 1905. 8°.
- Lebon E.* — Pour l'histoire des hypothèses sur la nature des taches du soleil (II^{ème} Congrès intern. de Philosophie. Genève 1904. Extr. des Compt. Rendus du Congrès. Genève, 1905. 8°.
- Lockyer N.* — Further Researches on the Temperature Classification of Stars. n. 2 (From the Proceed. of the R. Society, vol. 76 A, 1905. London, 1905. 8°.
- Id.* — Man annual variations of barometric pressure in certain regions made at the Solar Physics Observatory, South Kensington (Solar Physics Committee). London, 1905. 4°.

- Lockyer N.* — On the Observations of Stars made in some British Stone Circles. Preliminary Note (from the *Proced. of the R. Society*, vol. 76 A. London, 1905. 8°.
- Lockyer W. J. S.* — The Spectroheliograph of the solar Physics Observatory (from the *Monthly Notices of the R. Astr. Society*, vol. LXV, n. 5). London, 1905. 8°.
- Lolée F.* — Analyse des travaux mathématiques de M. Ernest Lebon. Paris, 1905. 8°.
- Longo B.* — Acrogamia aporogamia nel Fico domestico (*Ficus carica* L.). (*Ann. di Bot.*, vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.
- Id.* — Contribuzione alla Flora calabrese. Escursione alla Sila (*Ann. di Bot.*, vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.
- Id.* — Il *Pinus leucodermis* Ant. in Calabria (*Ann. di Bot.*, vol. III, fasc. 1°). Roma, 1905. 8°.
- Lönnberg E.* — Peter Artidi. A bicentenary memoir, ecc., translated by W. E. Harlock. Upsala, 1905. 8°.
- Lorenzoni G.* — Osservazioni ed occultazioni di eclissi (*Contrib. dell'Osserv. astron. dell'Univ. di Padova*). Venezia, 1902. Padova, 8°.
- Id.* — Pietro Tacchini nei primordi della sua carriera astronomica a Padova, raccomandato da Giuseppe Bianchi a Giovanni Santini. Venezia, 1905. 8°.
- Macchiati L.* — Cenno biografico del prof. Federico Delpino. Savona, 1905. 8°.
- Manasse E.* — Sopra alcune rocce eruttive della Tripolitania. Roma, 1905. 8°.
- Id.* — Cenni sul macigno di Calafuria e suoi minerali. Pisa, 1905. 8°.
- Martelli U.* — Webbia. Raccolta di scritti botanici pubblicati in occasione del 50° anniversario della morte di Filippo Barker Webb. Editto da A. Martelli, Firenze, 1905. 8°.
- Masoni U.* — Il problema degli acquedotti di Napoli. Napoli, 1905. 8°.
- Mattirolo O.* — Come le ariste delle Graminacee penetrano e migrano nei tessuti degli animali (*Giorn. della R. Acc. di Medicina di Torino*. Estr. dal vol. XI, anno LXVIII, fasc. 4). Torino, 1905. 8°.
- Meli R.* — Alcune note di Geologia prese in una escursione ad Ardea nel circondario di Roma (Con Bibliografia geologica sulla Regione Ardeatina). Roma, 1905. 8°.
- Moissan H.* — *Traité de Chimie minérale*, publié sous la direction de... Tome deuxième. — Métalloïdes, fasc. II. — Tome quatrième. — Métaux, fasc. II (vol. 2). Paris, 1905. 8°.
- Morandi L.* — Contribucion al estudio de la climatologie particular de Montevideo, y general del Uruguay. Montevideo, 1904. 4°.
- Morselli E.* — Psichiatria e Neuropatologia. — Discorso inaugurale (XII Congresso della Soc. Freniatria Italiana). Reggio-Emilia, 1905. 8°.

- Niedermann M.* — Contribution à la critique et à l'explication des gloses latines (Rec. de Travaux publ. per la Fac. des Lettres. — Acad. de Neuchatel). Neuchatel, 1905. 8°.
- Noether M.* — George Salmon. (Sonderabd. aus Mathemat. Annalen LXI B. I H.). Leipzig, 1905. 8°.
- Oom F.* — Méthodes de calcul graphique en usage à l'Observatoire royal de Lisbonne (Tapada) (Ext. du Boletim da Direção general da Instrução publica, IV^e Année). Lisbonne, 1905. 8°.
- Oechsner de Coninck, Raynaud et Chauvenet.* — Contribution à l'étude des acides organiques et des composés amidés et inamidés. Fasc. 1^{er}. (Univers. de Montpellier. — Inst. de Chimie...). Montpellier, 1905. 8°.
- Paola G. di* — La pressione atmosferica e sue relazioni con l'attività del Vessuvio nel periodo 1871-1905. (Boll. della Soc. de' Nat. di Napoli. Anno XXX, vol. XIX). Napoli, 1905. 8°.
- Passerini N.* — Esperienze per combattere la Peronospora della vite. Sesta serie (1904) (Dagli Atti della R. Acc. dei Georgofili. Quinta serie, vol. II, 1905). Firenze, 1905. 8°.
- Id.* — Sulla vinificazione con mosto sterilizzato, mediante solfiti e fermenti adattati al mezzo solforoso. 2^a Nota (Dagli Atti dell'Accad. dei Georgofili. Quinta serie, vol. II, 1905). Firenze, 1905. 8°.
- Pascal E.* — Sulla classificazione delle superficie di Kummer (Dai Rend. del R. Ist. Lombardo di scienze, ecc. S. II, vol. XXVIII, 1905). Milano, 1905. 8°.
- Pepere A.* — Ueber eine seltene makroskopische Form von Lungenkrebs. (Abdruck aus d. Centralblatt für Allg. Path. und pathol. Anatomie XV B. 1904. Jena).
- Id.* — Eclampsia gravidica e insufficienza paratiroidica. (Dall'Archivio di Biol. norm. e patol. Anno LIX, fasc. V). Firenze, 1905. 8°.
- Id.* — Sulla degenerazione cistica del polmone. (Dall'Arch. di Biol. norm. e patologica. Anno LIX, fasc. V). Firenze, 1905. 8°.
- Id.* Della vaccinazione antitubercolare nei bovini. — Ricerche sperimentali sui bacilli della tubercolosi umana, bovina e aviaria. Milano, ecc. 1905. 8°.
- Id.* — Il nucleinato di sodio A nella pratica batteriologica. (Dall'Archivio di Biologia norm. e patol. Anno LIX, fasc. V). Firenze, 1905. 8°.
- Pfûger E.* — Professor O. Minkowski's Abwehr gegen meine ihn treffende Kritik. (Physiolog. Laboratorium in Bonn). S. I. et a. 8°.
- Id.* — Das Fett wird als Quelle des Zuckers sichergestellt und Magnus-Levy's mathematischer Beweis, dass das Eiweiss und nicht das Fett den diabetischen Zucker liefert, widerlegt. (Physiol. Laboratorium in Bonn). Bonn, 1905. 8°.

- Ribera Baylina J.* — Patologia de las enfermedades epilépticas y mentales con un estudio del hombre en su modo de ser fisico-moral. Barcelona, 1905. 8°.
- Roccati A.* — Ricerche petrografiche sulle Valli del Gesso (Valli di S. Giacomo). (Accad. reale delle Scien. di Torino, anno 1904-05). Torino, 1905. 8°.
- Id.* — Sabbia manganesifera di Moncucco Torinese. Roma, 1905. 8°.
- Russo A. e Polara G.* — Sulla secrezione interna delle cellule peritoneali della gonade del *Phyllophorus urna* (Grube). Laboratorio di Zoologia della R. Univ. di Catania. (Dagli Atti dell'Accademia Gioenia di Scienze nat. in Catania. Serie 4^a, vol. XVIII). Catania, 1905. 4°.
- Ruiz D.* — Genealogia de los símbolos (Principios de una Ciencia deductiva). T. I, II. Barcelona, 1905. 8°.
- Sabatier G. et Senderens J.-B.* — Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation et de redoublement moléculaire basées sur l'emploi des métaux divisés. Paris, 1905. 8°.
- Schmidt Ad.* — Begründung der von Ad. Schmidt der Direktoren — Versammlung zu Innsbruck unterbreiteten Vorschläge. Berlin, 1905. 4°.
- Salmoiraghi F.* — Sulla continuità sotterranea del fiume Timavo. (Dagli Atti della Società ital. di sc. nat. Vol. XLIV). Milano, 1905. 8°.
- Taramelli T.* — Discorso detto al Rifugio che di lui porta il nome nel giorno dell'inaugurazione (9 agosto 1904). Rovereto, 1905. 8°.
- Tonetti A.* — Sulle elevate temperature osservate in Italia nel luglio 1905. Roma, 1905. 4°.
- Toni G. B. de.* — Sulla *Griffithsia acuta* Zanard. herb. (Dalla Nuova Notarisia, serie XVII). Padova, 1904. 8°.

V. C.